ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI

UTGIFVET AF

K. SVENSKA VETENSKAPS-AKADEMIEN

BAND 1

MED 22 AFHANDLINGAR



STOCKHOLM
KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER
1903—1904

FÖRSTA BANDETS INNEHÅLL.

ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI

UTGIFVET AF

K. SVENSKA VETENSKAPS-AKADEMIEN

BAND 1

HÄFTE 1

STOCKHOLM
P. A. NORSTEDT & SÖNER

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESSLEY & SON
28 ESSEX STREET, STRAND

PARIS
PAUL KLINCKSIECK
3 RUE CORNEILLE

1903

Die Publikationen »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» sowie »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», von welchen bz. 59 und 28 Oktav-Bände erschienen sind, wurden mit dem Jahr 1902 eingestellt. An deren Stelle werden vier verschiedene Fachschriften und ein Jahrbuch von der Akademie herausgegeben unter folgenden Namen:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.
Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.
Arkiv för Botanik.
Arkiv för Zoologi.

Dagegen werden die »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar» nach wie vor und zwar nach dem bis jetzt befolgten Plane erscheinen.

The publication of »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» and »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», of which 59 and 28 octavo volumes respectively have been issued, will not be continued. A yearbook and four publications, dealing with special branches of science, will be published instead. These four publications are named:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.
Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.
Arkiv för Botanik.
Arkiv för Zoologi.

The »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», 4to, will continue to be issued on the same plan as hitherto.

A partir de l'année 1903 le »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» ainsi que le »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», dont 59 et 28 volumes ont été publiés, cesseront de paraître. Ces deux publications seront remplacées par quatre différents recueils spéciaux et par un annuaire. Les quatre reçueils seront intitulés:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.
Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.
Arkiv för Botanik.
Arkiv för Zoologi.

Les »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», ou Memoires in quarto, continueront à paraître comme par le passé.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.



Om några af de fysikaliskt-kemiska egenskaperna hos vattenlösningar af salter af Lantan, Cerium och Thorium

af

KNUT HOLMBERG.

Med 16 textfigurer.

Meddelad den 14 januari 1903.
Granskad af O. PETTERSSON och P. KLASON.

Inledning.

De fysikaliskt-kemiska egenskaper hos salter af lantan, cerium och thorium, som jag upptagit till behandling, äro:

I den elektrolytiska sönderdelningsspänningen.
II den elektrolytiska ledningsförmågan.
III hydrolysen.

Vid sönderdelningsförsöken har jag hållit mig till ifrågavarande metallers klorider, då däremot försöken öfver den elektrolytiska ledningsförmågan och hydrolysen äfven omfatta sulfaten. Materialen, från hvilka jag utgått, ha varit La_2O_3, CeO_2 samt $Th(NO_3)_4$. Det sistnämnda, som finnes rent i handeln, har inköpts från firman EKECRANTZ & C:o. De båda förra ha godhetsfullt ställts till mitt förfogande af Prof. P. T. CLEVE.

Föreliggande undersökning påbörjades hösten 1901 och är utförd å Kungl. Tekniska Högskolans elektrokemiska laboratorium, och är det mig en kär plikt, att till dess föreståndare Lektoren D:r W. PALMÆR framföra mitt hjärtliga tack för så väl uppslaget till ämnet som ock de många värdefulla råd, han gifvit, och det intresse, han städse visat under arbetets gång.

Framställning af de för beredning af normallösningarna använda salterna.

1. *Lantansulfatet* framställdes genom att upplösa lantanoxid i utspädd svafvelsyra. Lösningen afdunstades till kristallisation. Det erhållna sulfatet befriades från svafvelsyran genom upprepade omkristallisationer, och befanns vid analys hafva sammansättningen $La_2(SO_4)_3 + 9H_2O$.

2. *Lantankloriden* erhölls genom sulfatets fällning med beräknad mängd bariumklorid.

3. *Cerosulfatet* bereddes genom upphettning af ceriumdioxiden med koncentrerad svafvelsyra. Sedan öfverskottet af svafvelsyran afrykts, upplöstes återstoden i 0-gradigt vatten. Vid upphettning på vattenbad utkristalliserade ett sulfat, som vid analys befanns innehålla $5H_2O$.

4. *Cerokloriden* framställdes ur sulfatet genom fällning med beräknad mängd bariumklorid.

5. *Thoriumsulfatet* erhölls genom att till nitratet sätta svafvelsyra vid en temperatur ej understigande 47°. Det härvid utkristalliserade sulfatet, $Th(SO_4)_2 + 4H_2O$, tvättades med kokhett vatten och omkristalliserades upprepade gånger.

6. *Thoriumkloriden* fås ur sulfatet på analogt sätt som lantan- och cerokloriden.

Man kan nu direkt på grund af löslighetsförhållandena erhålla 1 — *n*-lösning af lantansulfatet, men ej af cero- och thoriumsulfatet. Jag har därför vid bestämningarna af ledningsförmågan och hydrolysen ej velat framställa kloriderna af Ce och Th som 1-normala genom afdunstning, utan hållit mig till utspädningar, som direkt kunna erhållas af det skäl, att lätt litet saltsyra äfven vid försiktig afdunstning kan bortgå och på detta vis förrycka försöksresultaten. Vid sönderdelningsförsöken har jag emellertid gjort detta på grund däraf, att denna förlust af saltsyra, om den inträffar, ej här är af någon betydelse och därför, att vid sönderdelningsförsöken saltet i fråga bör vara, enligt GLASER (se längre fram) tillstädes i relativt stor mängd.

1. Den elektrolytiska sönderdelningsspänningen.

Försöksanordning.

Nedanstående schematiska teckning visar den anordning, jag vid försöken använde.

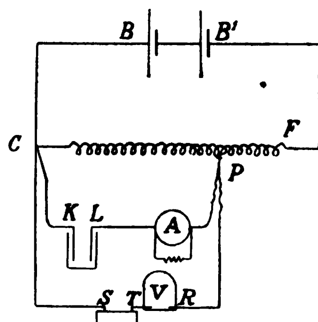


Fig. 1.

B B' är ett ackumulatorsbatteri bestående af tvänne ackumulatorer på 2 volt hvardera, kopplade i serie. Den elektriska strömmen går från den positiva polen *B* till *C*, där den grenar sig genom tre ledningar och passerar dels genom ett varierbart motstånd *CF* bestående af en manganintråd upplindad på en vridbar rulle, dels genom sönderdelningskärlet *KL* och ampèremetern *A*, där hvarje delstreck betyder 0,000001 ampère, dels ock genom millivoltmetern *V*, till kontakten *P* samt därifrån tillbaka till ackumulatorerna. Mellan ampèremeterns båda klämskrufvar är shunt insatt, som bestod af en reostat, och kunde sålunda efter behof förändras. Framför millivoltmetern var ett förståndsmotstånd på 99 Ohm insatt. Det jag vill mäta är utslagen på ampèremetern för vissa elektromotoriska krafter mellan *K* och *L*. Utslaget på voltmetern är faktiskt elektromotoriska kraften mellan *T* och *R*. Följaktligen elektromotoriska kraften mellan *S* och *R*, då motståndet i *V* är 1 Ohm, 100 ggr större. Elektromotoriska kraften mellan *S* och *R* kan sättas lika med densamma mellan *C* och *P*, emedan motståndet i tilledningarne *SC* och *RP* uppgingo blott till 0,05 Ohm, d. v. s. för en spänning af 2 volt måste korrektionstermen 0,001 volt införas. Denna korrektionsterm

är emellertid ej af någon betydelse, då elektromotoriska kraften för sönderdelningsspänningen blott bestämmes på 0,01 volt när, som synes af försöken längre fram. Elektromotoriska kraften mellan *C* och *P* är vidare lika med elektromotoriska kraften mellan *K* och *L*, korrigerad för spänningsfallet i ampèremetern och dess till- och biledningar. Denna korrektion har jag utfört vid hvarje särskildt fall, emedan, som jag förut påpekat, shunten har varierat något. Ampèremeterns motstånd var 125 Ohm.

Sönderdelningskärlet bestod, som fig. (2) visar, af tvenne cylindriska kärl

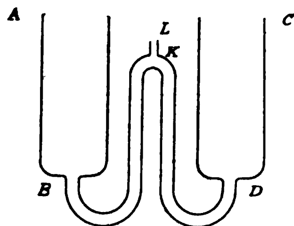


Fig. 2.

AB och *CD* förenade med hvarandra genom röret *BKD*. Vid *K* var ett sidorör insmält. Cylindrarna *AB*:s och *CD*:s dimensioner voro: höjd 6,5 cm., diameter 3,0 cm. Röret *BKD*:s längd var 16 cm. och diameter 0,75 cm.

Elektroderna bestodo här liksom vid GLASER's[1] försök af ett stort platineradt Pt-bleck och en fin Pt-spets. Pt-blecket, som skulle tjäna som elektród rengjordes först ytterst noggrant genom behandling med salpetersyra, natronlut, utspädd saltsyra och sist destilleradt vatten. Sedan verkställdes platineringen på det sätt, som angifves i KOHLRAUSCH: Leitvermögen der Elektrolyte. När utfällningen var verkställd, nedsattes blecket i af svafvelsyra surgjordt vatten och fick här tjänstgöra som katod vid sönderdelning. Den på blecket utfällda *H*-gasen neutraliserar då de gaser, som Pt-blecket förut okluderat. Blecket afspolades sedan med varmt destilleradt vatten och var nu färdigt att begagnas. Dess dimensioner voro: höjd 5 cm., bredd 4,5 cm., tjocklek 0,01 mm. Den andra

[1] Zeitschrift für Elektrochemie B. 4.

elektroden bestod af en fin Pt-tråd insmält i ett glasrör, så att en spets af 5 mm. befann sig utanför detsamma.

Sönderdelningsförsöken äro, som förut påpekats, utförda på La:s, Ce:s (trevärdigt) och Th:s klorider. Då jag nu vill hafva reda på sönderdelningsspänningarna för dessa metaller, gäller det sålunda att studera de katodiska fenomenen, och följaktligen bör Pt-spetsen vara katod och det platinerade Pt-blecket anod. Genom att leda Cl-gas, som erhölls genom elektrolytisk utfällning ur en 20 % lösning af HCl, kring det platinerade blecket okluderades densamma, och blecket hölls ständigt mättadt med Cl. Pt-spetsen och Pt-blecket befunno sig en i hvardera af cylindrarna *AB* och *CD*, så att ungefär 4 mm. af Pt-spetsen var i vätskan samt 4/5 af blecket. Kring Pt-blecket var vätskan vid alla mina försök 1-n HCl; och kring Pt-spetsen en 1-n lösning af den klorid, som skulle undersökas, surgjord med ungefär 0,1-n HCl. Skälet för dessa anordningar var följande. Vid elektrolysen utfälles Cl-gas vid positiva polen, här Pt-blecket. Denna gas oxiderar, om vi hafva kloriden i hela kärlet, saltet till, låt vara obeständiga, föreningar af ett högre mättningsstadium. Det gifves nämligen högre oxider af både La, Ce och Th än La_2O_3, Ce_2O_3 och ThO_2. Elektrolytiskt ger sig denna oxidationsprocess tillkänna genom ett ganska kraftigt utslag på ampèremetern för små volttal, innan sönderdelningsspänningen är uppnådd. Detta missförhållande undvikes fullständigt genom den anordning, jag begagnat. Den klorid, som skall undersökas, surgöras med HCl för att, som GLASER påpekat, full homogenitet skall råda i vätskan.

Skiljeytan mellan vätskorna är vid *K*. Genom att anbringa sidoröret *KL* sker påfyllningen af vätskorna på ett synnerligen enkelt och bekvämt sätt. För att undvika diffusionen så mycket som möjligt var vid *B* en bomullssudd insatt. Vid skiljeytan mellan vätskorna uppstår emellertid en elektromotorisk kraft, men denna uppgår blott till några tusendels volt, så att den ej har någon inverkan på bestämningarna.

Alla försöken äro utförda med sönderdelningskärlet nedsatt i en termostat, och temperaturvariationen under försöken öfversteg ej 0°,2, en variation af ingen betydelse, emedan temperaturkoefficienten för sönderdelningsspänningen är ofantligt liten. Försöken hafva utförts vid 18°,0.

Mätningarna göras nu på det sätt (se fig. 1) att genom det variabla motståndet *CF* frambringas potentialdifferenserna 0,1, 0,2, 0,3 ...... volt och på ampèremetern afläsas de motsvarande värdena på den relativa strömstyrkan. Man finner då, att till en början erhålles intet eller ringa utslag, men vid en viss potentialdifferens gör ampèremetern ett kraftigt utslag, som sedan ökas med stigande volttal. Genom att anbringa potentialdifferens och strömstyrka som koordinater i ett rätvinkligt axelsystem, fås sönderdelningspunkten eller sönderdelningspunkterna.

Jag har här vid mina försök skarpt utsatt knäen i kurvorna mot det verkliga förhållandet af det praktiska skäl, att de, allra helst vid flera sönderdelningspunkter, blifva lättare att iakttaga och mera fixerade.

Försöken.

Tabell I.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 1-n $LaCl_3$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. *e*	Den observerade strömstyrkan. *i*	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,0	0,0
0,9	0,0	1,0
1,0	0,1	0,0
1,1	0,1	0,0
1,2	0,1	1,0
1,3	0,2	0,0
1,4	0,2	3,0
1,5	0,5	7,0
1,6	1,2	7,0
1,7	1,9	7,0
1,8	2,6	14,0
1,9	4,0	30,0
2,0	7,0	37,0
2,1	10,7	33,0
2,2	14,0	38,0
2,3	17,8	34,0
2,4	21,2	

Af värdena på $\frac{di}{de}$ se vi ett skarpt tilltagande i i mellan 1,4 och 1,5 samt mellan 1,8 och 1,9 volt. Observationsresultatet grafiskt framställdt ses af nedanstående kurva.

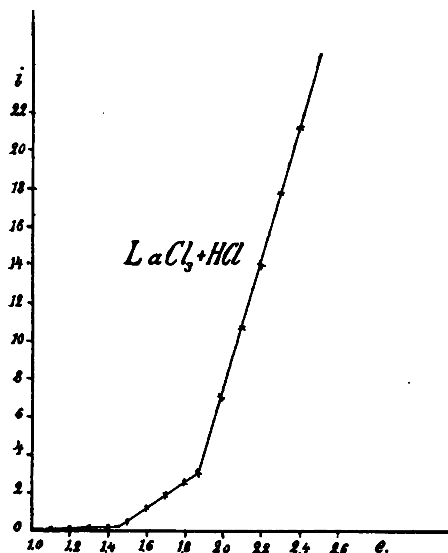


Fig. 3.

Ur kurvan fås genast följande värden på sönderdelningsspänningarna:

För HCl 1,46 volt.
samt för $LaCl_3$ 1,87 » .

Korrigeradt för spänningsfallet i ampèremetern med shunt samt tilledningarna blir sönderdelningsspänningen för

$LaCl_3$ 1,85 volt.

Dessa försök äro upprepade ett 10-tal gånger och följande tabell återger desamma. (Alla dessa värden äro korrigerade).

Tabell II.

Försök.	$LaCl_3$:s sönderdelnings-spänning.	Försök.	$LaCl_3$:s sönderdelnings-spänning.
1	1,85	6	1,86
2	1,87	7	1,85
3	1,86	8	1,88
4	1,86	9	1,86
5	1,84	10	1,88

Medium 1,86 volt. Medelfelet = ± 0,0013 volt.

För att vara fullt säker om att 1,86 volt är sönderdelningspunkten, elektrolyserades dels vid en punkt liggande 1 à 2 tiondels volt under den förra, då ingen fällning vid negativa polen erhölls, dels ock vid en spänning öfverskjutande sönderdelningspunkten med 1 à 2 tiondels volt, då en hvit fällning (La-hydrat) bildas vid negativa polen.

Tabell III.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 1-n $CeCl_3$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. *e*	Den observerade strömstyrkan. *i*	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0.0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	1,0
0,8	0,1	0,0
0,9	0,1	1,0
1,0	0,2	1,0
1,1	0,3	7,0
1,2	1,0	12,0
1,3	2,2	14,0
1,4	3,6	44,0
1,5	8,0	46,0
1,6	12,6	

I värdena på $\frac{di}{de}$ finnes stora språng mellan 1,1 och 1,2 samt mellan 1,4 och 1,5 volt. Den grafiska framställningen gestaltar sig på nedanstående sätt.

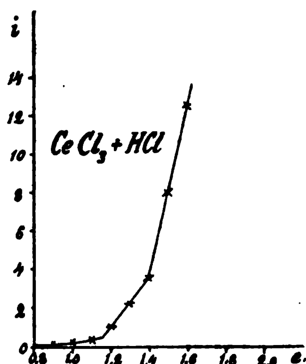


Fig. 4.

Ur kurvan får man sönderdelningspunkterna:

För HCl 1,40 volt.
» $CeCl_3$ 1,15 » .

$CeCl_3$:s korrigerade värde är:

1,15 volt.

En serie af samma bestämningar som ofvan visar

Tabell IV.

Försök.	$CeCl_3$:s sönderdelnings-spänning.
1	1,12
2	1,10
3	1,15
4	1,10
5	1,13
6	1,14
7	1,12
8	1,13
9	1,11
10	1,12

Medium: 1,12 $\pm$ 0,0015 volt.

Vid elektrolys med en spänning öfver sönderdelningspunkten för $CeCl_3$ erhölls alltid närmast elektroden ett svartblått anflog, men ofvanpå detta var fällningen af ljusare färg (gulhvit). JOLIN[1] säger i sin afhandling: »Vid elektrolys af ceriumsalter (klorcerium och cerosulfat) erhöllo BERZELIUS och HISINGER icke metall utan endast sesquioxid vid den negativa polen. ERK däremot uppgifver, att han erhållit metall vid elektrolys af koncentrerad sulfatlösning såsom ett ringa svart anflog på den till pol tjänande platinatråden.» Mig synes det som metall alltid till någon del bildades. Detta af det skäl, att sönderdelningspunkten ligger under den för motsvarande saltsyrelösning. Att närmare undersöka detta förhållande har likväl icke ingått i planen för detta arbete.

[1] Bih. till K. Sv. Vet.-Akad. Handl. Band 2 N:o 14.

Tabell V.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 1-n $ThCl_4$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. *e*	Den observerade strömstyrkan. *i*	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,0	0,0
0,9	0,0	0,0
1,0	0,0	2,0
1,1	0,2	1,0
1,2	0,3	1,0
1,3	0,4	4,0
1,4	0,8	7,0
1,5	1,5	7,0
1,6	2,2	7,0
1,7	2,9	30,0
1,8	5,9	30,0
1,9	8,9	31,0
2,0	12,0	30,0
2,1	15,0	

Här ligger ökningen i $\frac{di}{de}$ mellan 1,3 och 1,4 volt samt mellan 1,7 och 1,8 volt, och den grafiska framställningen får följande utseende.

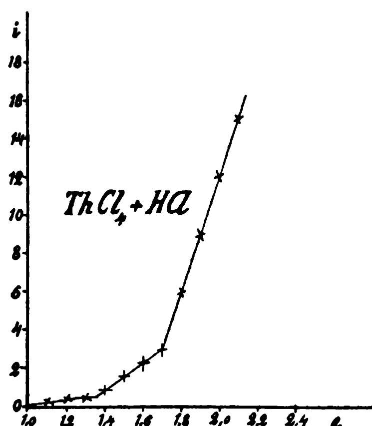


Fig. 5.

I detta fall ligga sönderdelningspunkterna:

För HCl vid 1,36 volt.
» $ThCl_4$ » 1,70 » .

Det korrigerade värdet är här för $ThCl_4$ 1,68 volt.

Värdena på sönderdelningsspänningen för flera upprepade försök finnas i

Tabell VI.

Försök.	Sönderdelningsspänningen för ThC_4.	Försök.	Sönderdelningsspänningen för ThC_4.
1	1,69	6	1,70
2	1,71	7	1,70
3	1,70	8	1,67
4	1,68	9	1,68
5	1,68	10	1,69

Medium: 1,69 ± 0,0013 volt.

Liksom i föregående fall, utfördes elektrolys af den sura lösningen med både lägre och högre spänning än 1,69 volt. I senare fallet fås en hvit fällning (Th-hydrat), i det förra ingen.

Äfven vid blandningar af olika metallsalter blifva sönderdelningspunkterna skarpt framträdande, som nedanstående försök ge vid handen.

Tabell VII.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 0,5-n. $LaCl_3$ + 0,5-n. $CeCl_3$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. e	Den observerade strömstyrkan. i	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,0	0,0
0,9	0,0	1,0
1,0	0,1	0,0
1,1	0,1	4,0
1,2	0,5	10,0
1,3	1,5	10,0
1,4	2,5	18,0
1,5	4,3	17,0
1,6	6,0	18,0
1,7	7,8	18,0
1,8	9,6	30,0
1,9	12,6	74,0
2,0	20,0	70,0
2,1	27,0	

I enlighet med tabellen uppritas kurvan, som synes nedan

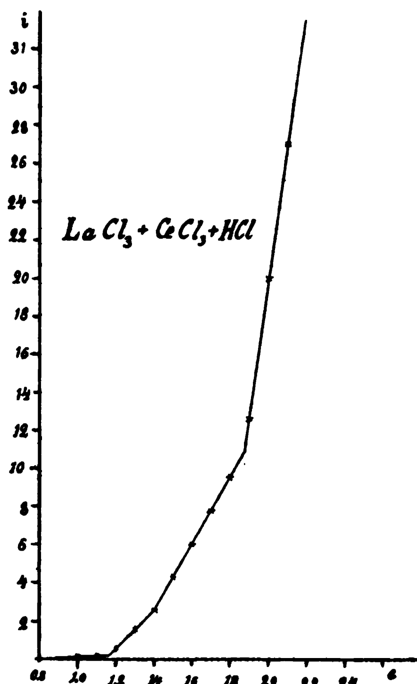


Fig. 6.

Sönderdelningspunkterna blifva:

För HCl 1,40 volt.
» $CeCl_3$ 1,18 ».
» $LaCl_3$ 1,88 ».

Korrigerade:

$CeCl_3$ 1,18 volt.
$LaCl_3$ 1,87 ».

Tabell VIII.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 0,5-n. $LaCl_3$ + 0,5-n. $ThCl_4$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. e	Den observerade strömstyrkan. i	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 0,5-n. $LaCl_3$ + 0,5-n. $ThCl_4$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. *e*	Den observerade strömstyrkan. *i*	$\frac{di}{de}$
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,1	0,0
0,9	0,1	0,0
1,0	0,1	1,0
1,1	0,2	1,0
1,2	0,3	1,0
1,3	0,4	0,0
1,4	0,4	6,0
1,5	1,0	15,0
1,6	2,5	15,0
1,7	4,0	24,0
1,75	5,2	30,0
1,8	6,7	53,0
1,9	12,0	130,0
2,0	25,0	

Motsvarande grafiska framställning blir följaktligen här

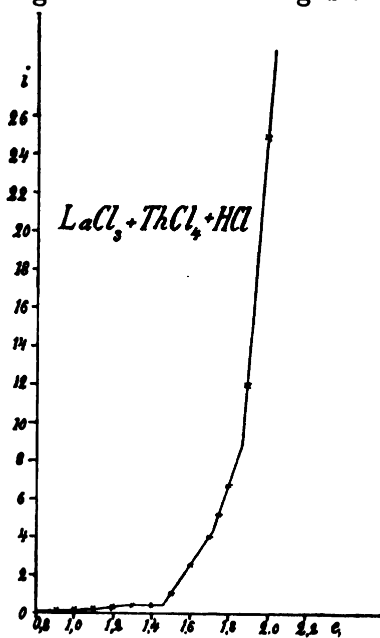


Fig. 7.

Sönderdelningspunkterna blifva:

För HCl 1,46 volt.
» $ThCl_4$ 1,71 ».
» $LaCl_3$ 1,88 ».

Korrigerade:

$ThCl_4$ 1,70 volt.
$LaCl_3$ 1,87 ».

Tabell IX.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 0,5-n. $CeCl_3$ + 0,5-n. $ThCl_4$.

Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. e	Den observerade strömstyrkan. i	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,0	1,0
0,9	0,1	0,0
1,0	0,1	0,0
1,1	0,1	3,0
1,2	0,4	10,0
1,3	1,4	11,0
1,4	2,5	30,0
1,5	5,5	30,0
1,6	8,5	25,0
1,7	11,0	50,0
1,8	16,0	75,0
1,9	23,5	82,0
2,0	31,7	

Återgifvandet af tabellen grafiskt ses nedan

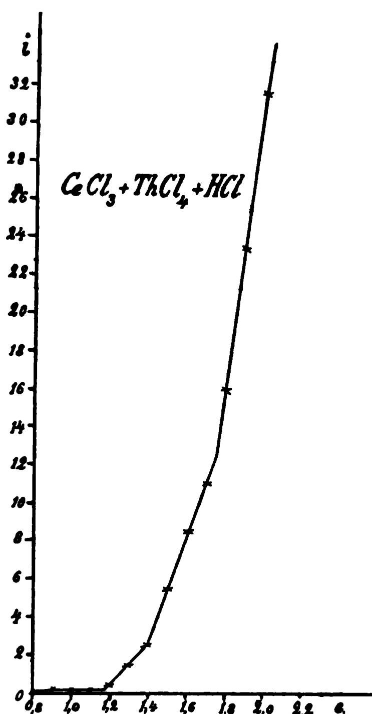


Fig. 8.

Sönderdelningspunkterna äro:

För HCl	1,40	volt.
» $CeCl_3$	1,16	» .
» $ThCl_4$	1,74	» .

Korrigerade:

$CeCl_3$	1,16	volt.
$ThCl_4$	1,73	» .

Vi komma nu slutligen till det försök, då alla tre kloriderna i ekvivalenta mängder voro sammanblandade.

Tabell X.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur $^1/_8$-n. $LaCl_3$ + $^1/_8$-n. $CeCl_3$ + $^1/_8$-n. $ThCl_4$.

Den anlagda elektromotoriska kraften i volt e	Den observerade strömstyrkan. i	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,0	1,0
0,9	0,1	0,0
1,0	0,1	0,0
1,1	0,1	4,0
1,2	0,5	5,0
1,3	1,0	5,0
1,4	1,5	15,0
1,5	3,0	20,0
1,6	5,0	20,0
1,7	7,0	42,0
1,75	9,1	58,0
1,8	12,0	125,0
1,9	24,5	210,0
1,95	35,0	180,0
2,0	44,0	

Den grafiska framställningen ter sig i detta fall på följande sätt.

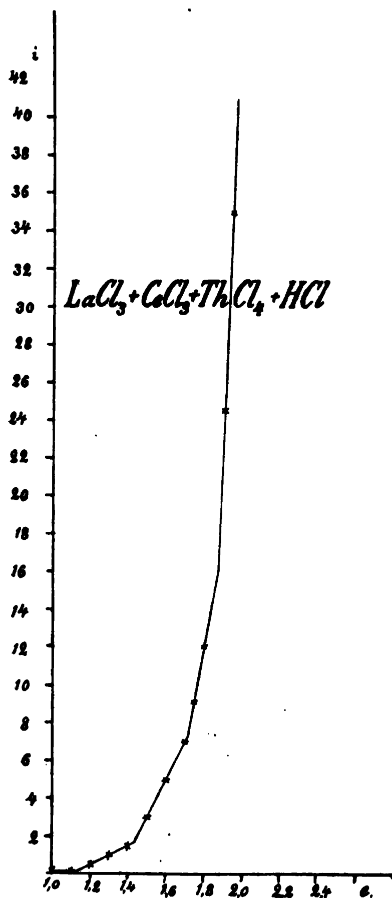


Fig. 9.

Sönderdelningspunkterna ligga i detta fall:

För	HCl	vid	1,42	volt.
»	$LaCl_3$	»	1,88	»
»	$ThCl_4$	»	1,72	»
»	$CeCl_3$	»	1,14	»

De korrigerade värdena blifva:

För	$LaCl_3$	1,87	volt.
»	$ThCl_4$	1,71	»
»	$CeCl_3$	1,14	

Som medelvärde på sönderdelningsspänningarna hafva vi funnit:

För 1-n. $LaCl_3$ 1,86 volt.
» 1-n. $CeCl_3$ 1,12 »
» 1-n. $ThCl_4$ 1,69 »

Men som bekant, är

$$S_{K,A} = S_K + S_A .$$

Sättes här

$$S_{Cl} = -1,31 \text{ volt},$$

erhålles följaktligen

$$S_{La} = 0,55 \text{ volt},$$
$$S_{Ce} = -0,19 \text{ volt},$$
$$S_{Th} = 0,38 \text{ volt}.$$

Sönderdelningsspänningarna hafva från termokemiens och reaktionslärans ståndpunkt sin stora betydelse, men äfven i kvalitativt och kvantitativt afseende förtjäna de att uppmärksammas. Betrakta vi nämligen tabellerna (VII, VIII, IX, X) med åtföljande grafiska framställningar, se vi, att häruti måste ligga en metod att kvalitativt visa upp, om en metall i någorlunda stor mängd är till finnandes i en lösning, äfven ock visa, om en metall är enkel eller icke, ty i senare fallet måste det existera flera sönderdelningspunkter. Men frågan om sönderdelningsspänningen har icke blott denna kvalitativa sida utan fastmer den kanske ännu viktigare, att härigenom kunna separera olika metallsalter från hvarandra. Vi veta, att det ännu icke ges någon metod att i en operation skilja de sällsynta jordarterna från hvarandra, utan man är för närvarande hänvisad till mer eller mindre besvärliga kemiska fraktioneringsmetoder. Huruvida frågan kan få en lösning på elektrolytisk väg med tillhjälp af sönderdelningsspänningarna är ännu för tidigt att yttra sig om, då inga försök i den vägen ännu företagits. Grundvalen för dylika försök är emellertid den, att sönderdelningspunkten för hvarje metallsalt af en viss utspädning är en fixerad punkt. Att med tillhjälp af den elektriska strömmen söka separera de sällsynta jordarterna från hvarandra har varit underkastadt försök af KRÜSS.[1] KRÜSS' försök gällde erbinjordarna. Han stödde sig emellertid ej på ofvannämnda grundval, utan

[1] Zeitschrift Anorg. Chemie, B. III, Heft. 5.

använde strömmen blott som fraktioneringsmetod, då naturligtvis, om man har en lösning af flera salter, den faller relativt ymnigast, som har den lägsta sönderdelningsspänningen; men på denna väg kan gifvetvis ej något fullständigt resultat uppnås.

Som sagdt äro dessa bestämningar öfver sönderdelningsspänningen företagna på uppmaning af Lektor PALMÆR,[1] och de utgöra grundvalen för de separationsförsök, som senare komma att utföras.

Teoretisk behandling af den grafiska framställningen af sönderdelningsspänningarna.

Då vi betrakta den grafiska framställningen af sönderdelningsförsöken, ligger den frågan nära till hands: huru böra dessa återgifvas för att sönderdelningspunkterna skola skarpast framkomma?

Låt *ABCD* vara katodkurva för en blandning af tvenne metallsalter af samma negativa radikal.

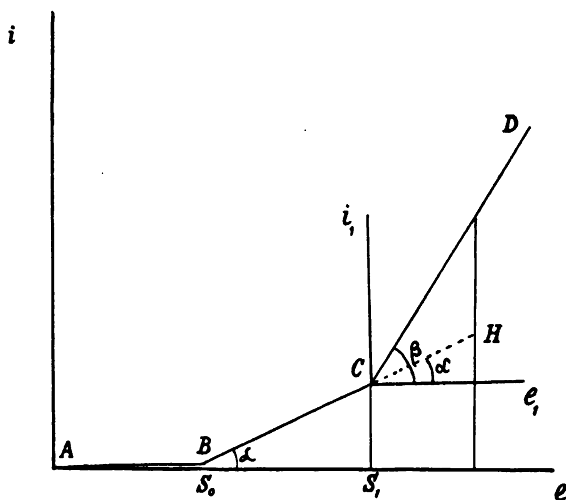


Fig. 10.

Vi antaga sönderdelningspunkten för det ena saltet vara S_0, för det andra S_1. Koordinattransformationen och de införda beteckningarna synas å figuren. Frågan blir följaktligen

[1] Jfr Svensk Kemisk Tidskrift 1900.

den, hvilket värde skall α och β hafva för att $\beta - \alpha$ skall vara ett maximum.

Vi hafva följande ekvationer för linjerna CH och CD respektive

$$i_1 = ae_1 ; \tag{1}$$

$$i_1 = (1 + k)ae_1 ; \qquad k > 0 \tag{2}$$

hvaraf

$$\operatorname{tg} \alpha = a ; \tag{3}$$

$$\operatorname{tg} \beta = (1 + k)a . \tag{4}$$

Alltså

$$\alpha = \operatorname{arctg} a ; \tag{5}$$

$$\beta = \operatorname{arctg} (1 + k)a ; \tag{6}$$

och

$$\beta - \alpha = \operatorname{arctg} (1 + k)a - \operatorname{arctg} a . \tag{7}$$

Sätta vi

$$\beta - \alpha = z$$

gäller det sålunda att söka maximum för z.

$$\frac{dz}{da} = \frac{-(1+k)}{1 + (1+k)^2 a^2} - \frac{-1}{1 + a^2} . \tag{8}$$

Följaktligen för att z skall vara maximum.

$$\frac{1 + k}{1 + (1 + k)^2 a^2} = \frac{1}{1 + a^2} ; \tag{9}$$

hvarur

$$a = \frac{1}{\sqrt{1 + k}} ; \tag{10}$$

och härur erhålles

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{1 + k}} ; \tag{11}$$

$$\beta = \operatorname{arctg} \sqrt{1 + k} . \tag{12}$$

Dessa värden på α och β äro således de mest fördelaktiga, hvarför de böra anbringas i kurvan.

Detta bevis kan nu generaliseras till hur många komponenter i lösningen som helst. Betecknas de motsvarande vinklarna med $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n$, erhålla vi på samma sätt som förut

$$\left.\begin{array}{l} \operatorname{tg} \alpha_1 = a \\ \operatorname{tg} \alpha_2 = (1 + k_2)a\,;\ k_2 > 0 \\ \operatorname{tg} \alpha_3 = (1 + k_2 + k_3)a\,;\ k_3 > 0 \\ - - - - - - - - \\ \operatorname{tg} \alpha_n = \sum\limits_{n=1}^{n} k_n a\,;\ \text{för } k_1 = 1\,,\ k_n > 0 \end{array}\right\} \tag{13}$$

hvaraf

$$\alpha_n = \operatorname{arctg} \sum_{n=1}^{n} k_n a\,; \qquad k_1 = 1\,. \tag{14}$$

Denna formel innefattar alla de andra för

$$n = 1\,,\ 2 \ldots n\,.$$

Frågan blir sålunda här, för hvilket värde på α_n och α_1 blir

$$\alpha_n - \alpha_1 = \operatorname{arctg} \sum_{n=1}^{n} k_n a - \operatorname{arctg} a\,; \tag{15}$$

ett maximum.

Sättes

$$\alpha_n - \alpha_1 = z\,;$$

få vi

$$\frac{dz}{da} = \frac{-\sum\limits_{n=1}^{n} k_n}{1 + \left(\sum\limits_{n=1}^{n} k_n\right)^2 a^2} - \frac{-1}{1 + a^2}\,; \tag{16}$$

hvarur, då z har sitt maximum,

$$a = \frac{1}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n} k_n}}\,; \tag{17}$$

och hvaraf enligt (13)

$$\left.\begin{array}{l} \alpha_1 = \operatorname{arctg} \dfrac{1}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n} k_n}}\,; \\ \alpha_2 = \operatorname{arctg} \dfrac{1 + k^2}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n} k_n}} = \operatorname{arctg} \dfrac{\sum\limits_{n=1}^{2} k_n}{\sum\limits_{n=1}^{n} k_n}\,; \end{array}\right|$$

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_3 &= \operatorname{arctg}\frac{1+k_2+k_3}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n}k_n}} = \operatorname{arctg}\frac{\sum\limits_{n=1}^{3}k_n}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n}k_n}}\,; \\
&- - - - - - - - - \\
\alpha_n &= \operatorname{arctg}\frac{\sum\limits_{n=1}^{n}k_n}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n}k_n}} = \operatorname{arctg}\sqrt{\sum_{n=1}^{n}k_n}\,.
\end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Dessa α_1, $\alpha_2 \ldots \alpha_n$-värdena äro följaktligen de mest fördelaktiga, hvarför de böra anbringas i kurvan.

Skall man återgifva ett observationsresultat i kurva, går man till väga på följande sätt. En kurva med godtycklig anläggningsvinkel uppritas. Ur denna kunna k-värdena erhållas, och följaktligen enligt ofvan utförda teoretiska beräkning det fördelaktigaste värdet på anläggningsvinkeln α_1 beräknas. Kurvan uppritas nu i öfverensstämmelse härmed.

Äro exempelvis de positiva komponenternas antal 4 samt hafva vi funnit att $k_2 = k_3 = k_4 = 1$, erhålles enligt ofvanstående generella beräkning

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= \operatorname{arctg} \tfrac{1}{2}\,, \\
\alpha_2 &= \operatorname{arctg} 1\,, \\
\alpha_3 &= \operatorname{arctg} \tfrac{3}{2}\,, \\
\alpha_4 &= \operatorname{arctg} 2\,,
\end{aligned}$$

hvaraf

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= 26^\circ\ 34'\,, \\
\alpha_2 &= 45^\circ\ 0'\,, \\
\alpha_3 &= 56^\circ\ 19'\,, \\
\alpha_4 &= 63^\circ\ 26'\,.
\end{aligned}$$

II. Den elektrolytiska ledningsförmågan.

Försöken öfver den elektrolytiska ledningsförmågan omfatta, som jag förut påpekat, sulfaten och kloriderna af La, Ce (tre-värdigt) och Th. Af dessa har La-sulfatet förut behandlats af MUTHMANN[1] och La-kloriden af MUTHMANN och LEY,[2] under det att Ce:s och Th:s sulfat och klorider mig veterligt ej förut blifvit undersökta. Jag har emellertid upprepat MUTHMANN's och LEY's försök, alldenstund den förres material ej var fullt rent, utan jämte La äfven innehöll närliggande jordmetaller,[3] och äfven på grund af de relativt stora skiljaktigheterna i MUTHMANN's och LEY's bestämningar, hvilka olikheter ej blott kunna ha sin grund i att MUTHMANN's preparat var något förorenadt.[4]

Jag har vid försöken hållit mig till 1-n, där sådana direkt kunnat erhållas, $^1/_{10}$ n, $^1/_{100}$ n, $^1/_{500}$ n, $^1/_{1000}$ n samt $^1/_{2000}$ n lösningar. Vidare äro försöken utförda vid tvenne temperaturer, 18 och 0°, och härur har temperaturkoefficienten c beräknats enligt formeln

$$c = \frac{\mathit{\Lambda}_{18} - \mathit{\Lambda}_0}{t_{18} - t_0} \cdot \frac{1}{\mathit{\Lambda}_0},$$

där $\mathit{\Lambda}_{18}$ och $\mathit{\Lambda}_0$ äro de respektive eqv. ledningsförmågorna vid t_{18} och t_0. Alla försöken vid 18,0° äro utförda i termostat, som under försöket ej varierade på 0,1°. Försöken vid 0° utfördes genom nedförande af ledningsförmågekärlet i smältande is. Ledningsförmågekärlen voro dylika med doppelektroder. Bestämningsmetoden var den vanliga, den KOHLRAUSCH'ska med växelström och telefon. Ledningsförmågebestämningarna hafva alltid blifvit korrigerade för H_2O:s ledningsförmåga. Vattnet utgjordes af det å laboratoriet tillgängliga destillerade utan att underkasta det någon reningsprocess, då detta på grund af detta vattens stora renhet är fullkomligt obehöfligt. Ledningsförmågan för H_2O vid 18,0° var 2,4 10^{-6} och vid 0° 1,4 10^{-6}. Siffrorna på ledningsförmågan i de följande tabellerna utgöra medium för ett 20-tal bestämningar.

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. 31, 1833.
[2] Zeitschrift für Phys. Chemie B. 30, 236.
[3] LEY, loc. cit.
[4] Skiljaktigheterna mellan MUTHMANN's och LEY's bestämningar torde likväl blott ligga däri, att MUTHMANN's värden hänföra sig till de äldre enheterna för ledningsförmågan. Multipliceras de därför med 1,06, blir öfverensstämmelsen mellan dem och LEY's värden synnerligen god. Detta har likväl ej LEY uppmärksammat.

Försöken.

Tabell XI.

$^1/_6$ $La_2(SO_4)_3$			
Normalitet.	$\varLambda_{18}$	$\varLambda_0$	c
1	12,48	8,72	0,0286
$^1/_{10}$	22,98	15,70	0,0258
$^1/_{100}$	40,96	27,88	0,0276
$^1/_{500}$	64,38	42,49	0,0286
$^1/_{1000}$	75,20	49,29	0,0292
$^1/_{2000}$	87,90	57,55	0,0293

Nedanstående tabell återger MUTHMANN's värden (multiplicerade, enligt hvad ofvan blifvit sagdt, med 1,06) samt dessa reducerade på samma temperatur och utspädningar, som vid mina försök användts.

Tabell XII.

$^1/_6$ $La_2(SO_4)_3$			
v	$\varLambda_{25}$	$v_{(red)}$	$\varLambda_{18(red)}$
32	43,31		
64	51,66	100	47,02
128	58,25		
256	67,20	500	64,16
512	77,46		
1024	93,11	1000	76,66

Afvikelserna mellan $\varLambda_{18\,(red)}$ i tabell XII och $\varLambda_{18}$ i tabell XI låta förklara sig af att MUTHMANN's preparat var, såsom förut anmärkts, förorenadt, samt att felet i temperaturkoefficienten är summan af felen i $\varLambda_{18}$ och $\varLambda_0$. Dessutom bör påpekas att vid reduktionen genom kurvframställningen ett fel kan uppstå på 1 à 2 enheter i första decimalen i $\varLambda$.

Nedan finnes tabell XII grafiskt återgifven.

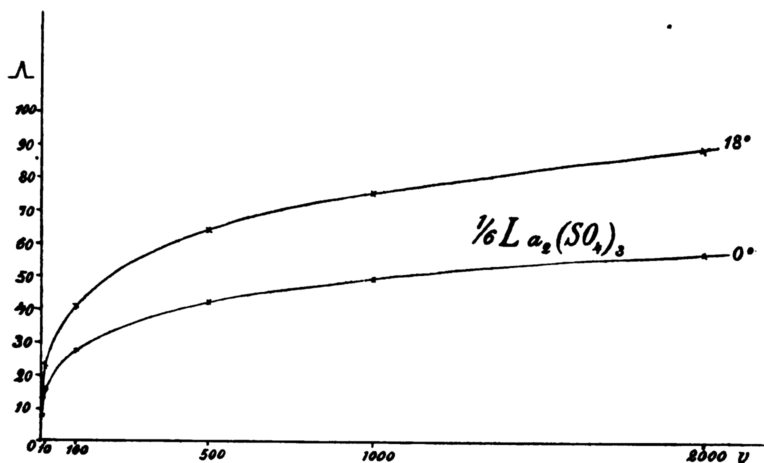


Fig. 11.

Tabell XIII.

$^1/_6$ $Ce_2(SO_4)_3$			
Normalitet.	Λ_{18}	Λ_0	c
$^1/_{10}$	22,18	15,14	0,0257
$^1/_{100}$	42,16	28,30	0,0272
$^1/_{500}$	65,00	42,73	0,0289
$^1/_{1000}$	76,01	50,76	0,0276
$^1/_{2000}$	88,59	57,81	0,0296

Den grafiska framställningen blir i detta fall följande:

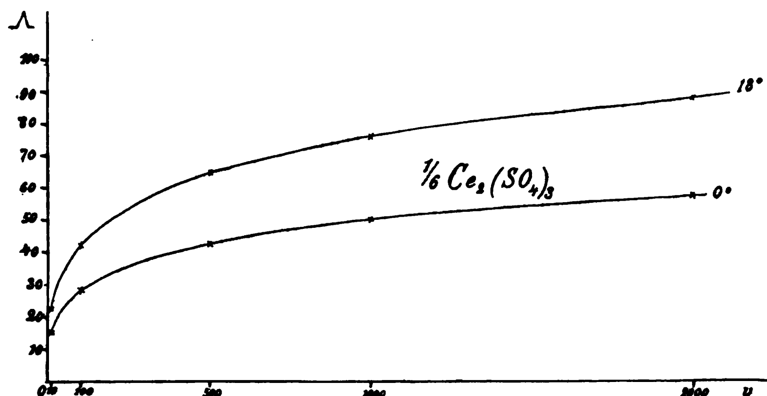


Fig. 12.

Tabell XIV.

$\frac{1}{4}$ Th(SO_4)$_2$			
Normalitet.	Λ_{18}	Λ_0	c
$^1/_{10}$	13,06	7,86	0,0368
$^1/_{100}$	33,97	19,97	0,0390
$^1/_{500}$	67,93	38,29	0,0430
$^1/_{1000}$	91,10	51,84	0,0421
$^1/_{2000}$	125,33	71,40	0,0420

Den motsvarande kurvan synes nedan.

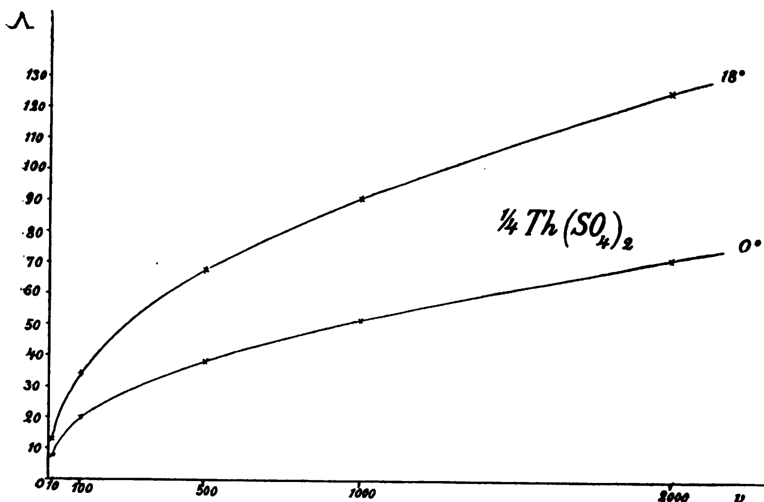


Fig. 13.

Betrakta vi den grafiska framställningen af ledningsförmågan hos dessa tre sulfat, se vi, att kurvorna för $La_2(SO_4)_3$ och $Ce_2(SO_4)_3$ äro synnerligen lika, under det att den för $Th(SO_4)_2$ är mycket afvikande från de förra. La- och Ce-sulfatens kurvor närma sig vid utspädningen till att blifva parallella vid de olika temperaturerna och att uppnå värdena för oändlig utspädning, under det att Th-sulfatets kurvor vid 18° och 0° alltmer aflägsna sig från hvarandra och äro vid $^1/_{2000}$ n. ännu långt från sina gränsvärden. Detta beroende på att $Th(SO_4)_2$ är starkt hydrolyseradt samt att hydrolysen tilltager med värmegraden. Att $La_2(SO_4)_3$ har större ledningsförmåga än $Ce_2(SO_4)_3$ vid $^1/_{10}$ n.-lösning, men mindre vid högre utspädningar har sin orsak, som vi sedermera skola se, äfven i hydrolysen.

Tabell XV.

$^1/_3$ $LaCl_3$			
Normalitet.	Λ_{18}	Λ_0	c
1	28,98	20,62	0,0247
$^1/_{10}$	68,70	44,99	0,0293
$^1/_{100}$	93,79	57,92	0,0344
$^1/_{500}$	103,71	64,05	0,0344
$^1/_{1000}$	106,80	65,89	0,0345
$^1/_{2000}$	109,24	67,39	0,0345

Nedan återgifves en tabell, innehållande LEY's bestämning af $LaCl_3$:s ledningsförmåga, samt värdena på densamma reducerade på den temperatur och de utspädningar, jag vid mina försök begagnat.

Tabell XVI.

$^1/_3$ $LaCl_3$			
v	Λ_{25}	$v_{(red)}$	$\Lambda_{18(red)}$
32	105,8		
64	112,1	100	93,48
128	118,0		
256	123,4	500	102,36
512	127,3		
1024	131,5	1000	105,52

Dessa värden i tabell XVI ge, som vi se, en synnerligen god öfverensstämmelse med de af mig funna (tabell XV), allra helst då hänsyn tages till de anmärkningar, jag förut framställt rörande reduktionen.

Den grafiska framställningen af tabell XV får följande utseende:

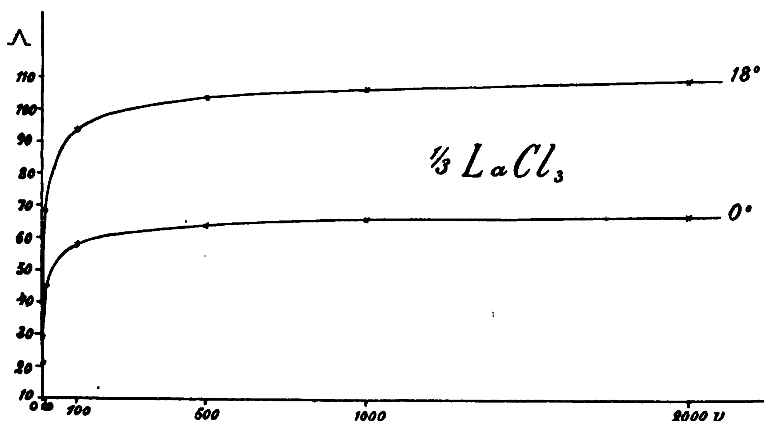


Fig. 14.

Tabell XVI.

$^1/_3$ $CeCl_3$			
Normalitet.	Λ_{18}	Λ_0	c
$^1/_{10}$	72,66	47,71	0,0291
$^1/_{100}$	98,65	62,74	0,0318
$^1/_{500}$	108,55	68,29	0,0327
$^1/_{1000}$	112,40	69,29	0,0346
$^1/_{2000}$	114,58	70,58	0,0347

Tabell XVI återgifven i kurva gestaltar sig på följande sätt.

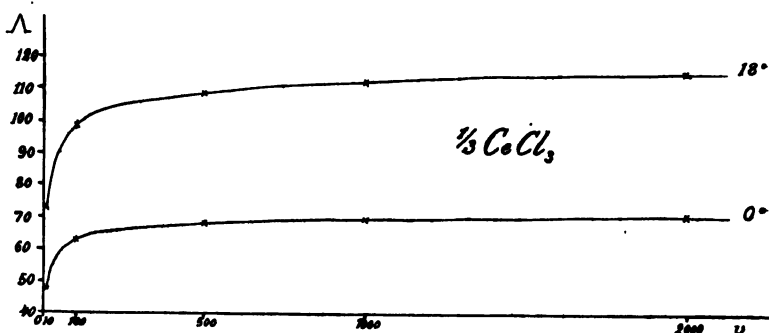


Fig. 15.

Tabell XVII.

$^1/_4$ $ThCl_4$			
Normalitet.	Λ_{18}	Λ_0	c
$^1/_{10}$	67,39	43,30	0,0309
$^1/_{100}$	98,11	58,71	0,0373
$^1/_{500}$	131,25	74,80	0,0419
$^1/_{1000}$	146,20	82,41	0,0430
$^1/_{2000}$	166,08	93,20	0,0434

Återgifvandet af tabell XVII grafiskt ses nedan.

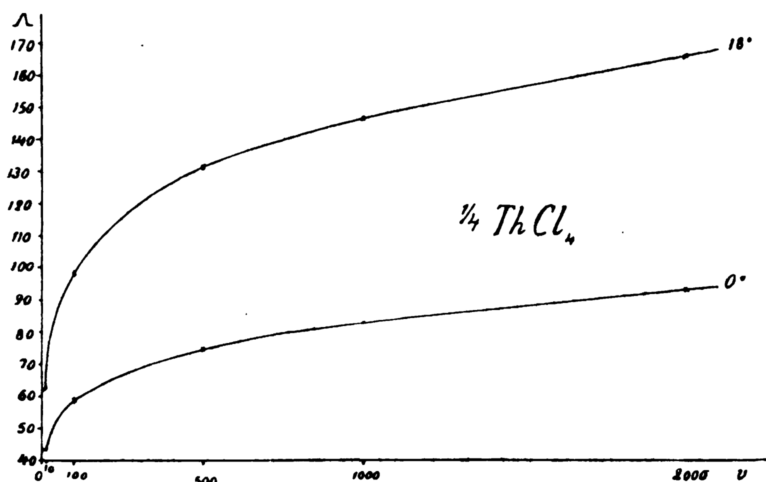


Fig. 16.

Hvad förut blifvit sagdt om sulfaten gäller i ännu högre grad om kloriderna.

Man kan finna approximativa Λ_∞ för dessa salter ur tabellerna med användande af ett förfaringssätt, som är anfört af Kohlrausch. Kurvor uppritas med koordinaterna Λ och $\frac{1}{v}$. På detta sätt erhålles Λ_∞-värdena såsom skärningspunkter med Λ-axeln. Vi få på detta sätt de approximativa värdena

$$La_2(SO_4)_3 \begin{cases} 18^\circ & \Lambda_\infty = 116. \\ 0^\circ & \Lambda_\infty = \ \ 76. \end{cases}$$

$$Ce_2(SO_4)_3 \begin{cases} 18^\circ & \Lambda_\infty = 122. \\ 0^\circ & \Lambda_\infty = \ \ 80. \end{cases}$$

$$LaCl_3 \begin{cases} 18^\circ & \Lambda_\infty = 112. \\ 0^\circ & \Lambda_\infty = \ \ 69. \end{cases}$$

$$CeCl_3 \begin{cases} 18^\circ & \Lambda_\infty = 118. \\ 0^\circ & \Lambda_\infty = \ \ 72. \end{cases}$$

Ostwald har visat, att normalt dissocierade och analogt byggda salter i den ekvivalenta ledningsförmågan mellan tvenne utspädningar visa en i det närmaste konstant differens Δ, som kan uttryckas genom formeln

$$\Delta = \Delta_\beta - \Delta_\alpha = K n_1 n_2 ,$$

där n_1 = värdigheten hos anionen,
n_2 = värdigheten hos kationen, samt
K = konstant, bestämd för hvarje fall.

Denna regel är dock underkastad undantag, som kunna betingas af en abnorm dissociation. Äfven andra undantag finnas och hit hör den hydrolytiska dissociationen. Hafva vi t. ex. ett salt af en svag bas och en stark syra, visa Δ-värdena en hög stegring, beroende därpå, att den genom hydrolysen uppkomna syran har större ledningsförmåga än saltet. På grund häraf skulle man således kunna bestämma hydrolysens storlek approximativt. Den formel, LEY[1] använder härför, är

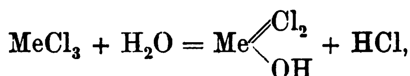
$$\alpha = (1 - x)\mu_1 + x\mu_2 ,$$

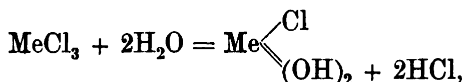
där α = det vid en viss utspädning funna värdet på ledningsförmågan, μ_1 = ledningsförmågan af det osönderdelade saltet, μ_2 = ledningsförmågan af den genom spaltningen uppkomna saltsyran.

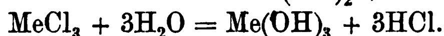
Ur föregående formel fås direkt

$$x = \frac{\alpha - \mu_1}{\mu_2 - \mu_1} .$$

Denna formel kan emellertid, synes det mig, ej äfven ur approximativ synpunkt anses tillfredsställande. Den tager nämligen ej någon hänsyn till det basiska salt, som jämte syran bildas vid hydrolysen. Hafva vi exempelvis en klorid af en 3-värdig metall, så sker spaltningen enligt någon eller några af formlerna:







Betecknas ledningsförmågan hos det basiska saltet eller summan af de basiska salten med μ_3, fås den teoretiskt fullt riktiga formeln

$$\alpha = (1 - x)\mu_1 + x\mu_2 + x\mu_3 .$$

[1]) loc. cit.

Visserligen $\mu_2 > \mu_3$, men μ_3 ej negligerbar i jämförelse med μ_2. LEY's formel sålunda riktig för det fall, då $\mu_3 = 0$, d. v. s. då de basiska salterna äro olösliga, hvilket ju händer i vissa fall, om reaktionen fortlöper enligt tredje ekvationen.

Härigenom är det klart, att man blott kan säga, om hydrolys förefinns eller icke hos metallsalter, men ej säkert hvilket salt af tvenne närbelägna, som är mest hydrolyseradt.

Är däremot genom andra bestämningar x kändt, kan μ_3 beräknas.

III. Den hydrolytiska dissociationen eller hydrolysen.

Den metod, som hittills blifvit använd för att kvantitativt bestämma hydrolysen hos metallsalt, är inversionsmetoden d. v. s. att medelst rörsockrets inversion bestämma den relativa mängden H-joner i en lösning. Denna metod för bestämmandet af hydrolysens storlek är emellertid åtminstone i vissa fall föga tillfredsställande, då ju så många orsaker inverka på inversionens fortgång. Bestämningarna af hydrolysen enligt denna metod ha äfven af de olika forskarna gifvit ganska växlande värden.

Den metod, jag användt för att bestämma hydrolysen hos de förut behandlade La-, Ce- och Th-salterna, är byggd på teorien för koncentrationselement. I följd af BOSES ingående undersökningar öfver gaselektroder kan man nu erhålla ytterst konstanta sådana. För uppmätandet af hydrolysen begagnades en apparat af liknande konstruktion, som den, hvilken jag användt vid sönderdelningsspänningarnas bestämmande. I ena cylindern var den saltlösning, hvars hydrolys skall bestämmas, i den andra motsvarande syra i ekvivalent mängd. Vidare befann sig i hvardera vätskan en stor H-gaselektrod. De båda elektroderna voro fullständigt lika i elektromotoriskt afseende. Den elektromotoriska kraften E hos koncentrationselementet i fråga är, då lösningstensionerna af H-gasen vid de båda elektroderna äro lika, bestämd af formeln

$$E = RT \log \frac{c_2}{c_1} + \varepsilon ;$$

där c_2 = H-jonernas koncentration i saltlösningen,

c_1 = » » i syran,

samt ε = den elektrom. kraften vid skiljeytan mellan vätskorna.

E uppmätes experimentellt. c_1 är känd, och ε kan beräknas genom en generalisation, som jag utfört, af Plancks teori för beräkning af elektromotoriska kraften mellan elektrolyter. Ofvanstående ekvation ger då c_2.

I en senare uppsats kommer metoden att utförligt beskrifvas, samt hydrolysens storlek hos de ofvannämnda salterna, bestämda enligt densamma, att beräknas. Vidare kommer att lämnas en jämförande granskning af denna och inversionsmetoden.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Laboratorieapparater för fraktionerad destillation.

AF

ALB. VESTERBERG.

Med 4 textfigurer.

Meddelad den 14 januari 1903.
Granskad af P. T. Cleve och O. Pettersson.

Efter det att KREIS[1] år 1881 redogjort för sina å VICTOR MEYERS laboratorium vid Polyteknikum i Zürich utförda, noggranna och omfattande undersökningar öfver olika fraktioneringsapparaters effektivitet, och på grund af dessa försök kommit till det resultat, att HEMPELS med glaspärlor fyllda rör, såsom helt och hållet af glas och mera solidt än t. ex. LINNEMANNS apparat, vore mest att rekommendera; företog förf. till denna uppsatts några år senare å universitetslaboratoriet i Uppsala en del destillationsförsök med pärlfyllda rör enligt HEMPELS princip. Sedermera har jag vid olika tillfällen och af skilda anledningar kommit att fortsätta dessa försök äfven med apparater af annan konstruktion, och då de härvid erhållna resultaten synts mig kunna vara af gagn vid laboratoriearbeten, som grunda sig på fraktionerad destillation, vill jag i det följande meddela desamma.

Möjligheten att genom fraktionerad destillation särskilja beståndsdelarna i en homogen blandning af två (eller flera) vätskor beror som bekant därpå, att en sådan vid upphett-

[1] KREIS, H., Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der fractionierten Destillation. Annalen d. Chemie 224, 259 (1881).

ning i allmänhet afger en ånga af annan sammansättning än den ursprungliga vätskeblandningen, sålunda att ångan innehåller proportionsvis mera af den lättflyktigare beståndsdelen än den vätska, ur hvilken den uppstått. *Svårigheterna* åter vid ifrågavarande skiljemetod härröra däraf, att äfven den svårflyktigare beståndsdelen i vätskan följer med i ångan i desto större mängd, ju närmare beståndsdelarnas kokpunkter ligga till hvarandra. Endast om beståndsdelarnas kokpunkter, eller rättare deras ångtryck vid blandningens kokpunkt, ligga mycket långt åtskils, kan man genom en enda, enkel destillation ernå ett tillfredsställande åtskiljande. I annat fall måste de först erhållna fraktionerna omdestilleras, och detta förfaringssätt upprepas, ända tills de särskilda fraktionerna icke längre ändra sin kokpunkt, resp. sammansättning vid förnyad destillering. Och att detta till och med i ett så enkelt fall som skiljande af alkohol från vatten, där dock kokpunktsdifferensen uppgår till nära 22°, kräfver ett ganska stort antal omdestilleringar, framgår af följande exempel.[1]

En brännvinsmäsk om 10 vol.-% alkohol destillerades, tills all alkohol öfvergått, hvarpå det erhållna destillatet behandlades på samma sätt o. s. v. Resultatet blef:

Ursprunglig vätska	10	vol-%	alkohol.
1:a destillatet	25	»	»	»
2:a »	50	»	»	»
3:e »	71,4	»	»	»
4:e »	80	»	»	»

Såsom af de anförda talen framgår, blir sålunda verkan af hvarje förnyad destillation allt mindre och mindre. Och de sista procenten vatten låta öfver hufvud taget icke aflägsna sig genom enbar destillation, emedan man slutligen, innan ännu allt vatten blifvit afskildt, får en vätska af konstant kokpunkt; hvars ånga är lika sammansatt som själfva vätskan (se härom nedan sid. 50—51!).

I den kemiska fabrikspraktiken har man emellertid sedan rätt lång tid tillbaka lyckats att kringgå de svårigheter, som sålunda vidlåda den fraktionerade destillationen, genom användning af apparater, uti hvilka det erforderliga upp-

[1] Ur OST, Lehrb. d. Technischen Chemie. 3:e Aufl. s. 487. (1898.)

repandet af destillationen sker automatiskt på det sätt, att ångan från den kokande vätskan enligt *motströmningsprincipen* får stryka fram öfver eller genom tunna lager af ett genom ångans partiella afkylning redan förtätadt destillat, hvilket har lägre kokpunkt än ångan själf och därför af denna kan försättas i förnyad kokning. Dessa fabriksapparater äro numera så fulländade, att man utan svårighet t. ex. i brännerierna kan ur den jästa mäsken genom en enda destillation bekomma en sprit af 95 vol.-% eller något mera.

Äfven för laboratoriepraktiken är det ingen brist på efter samma principer konstruerade, mer eller mindre ändamålsenliga apparater. Att här beskrifva och jämföra alla på detta område framkomna förslag[1] skulle säkerligen blifva för vidlyftigt och därtill af jämförelsevis ringa gagn.

Förf. vill därför i det följande inskränka sig till några viktigare typer, angående hvilkas ändamålsenlighet jag genom försök öfvertygat mig, samt redogöra för några ur dessa försök framgångna förenklingar och förbättringar i dylika apparaters konstruktion.

Af här nedan icke behandlade konstruktioner vill förf. på detta ställe erinra om Browns[2] och om Winssingers[3] med hvarandra besläktade apparater. W. själf har med sin apparat erhållit resultat, som täfla med de af förf. här nedan i afd. 4 meddelade; medan å andra sidan Claudon[4] anser, att en Le Bel & Henningers apparat (se nedan sid. 36!) med 15 kulor ger vida bättre resultat än Winssingers. I hvilket fall som helst torde W:s apparat vara mera invecklad och svårskött än de af förf. profvade apparaterna.

1. Le Bel & Henningers kulrör.

Till jämförelse med de i det följande beskrifna deflegmationsapparaterna har jag valt Le Bel & Henningers väl-

[1] En öfverblick af de viktigare erhåller man genom följande uppsatser och referat i *Fresenius*, Zeitschr. anal. Chemie: **4**, 243 (1865); **11**, 207 (1872); **20**, 400, 502, 517 (1881); **23**, 199, 365 (1884); **24**, 78, 203, 570 (1885); **25**, 375, 541 (1886); **26**, 235 (1887); **27**, 504 (1888); **29**, 64 (1890); **30**, 17 (1891); **31**, 299, 301, 458 (1892); **32**, 458, 459 (1893); **35**, 62, 551, 556, 680 (1896); **41**, 368 (1902).

[2] *Fresenius*, Zeitschr. anal. Chemie, 20, 400 (1881).

[3] Berichte d. d. chem. Gesellsch. 16, 2640 (1883).

[4] Bull. soc. chim. 42, 613 (1884).

bekanta destillationsrör,[1] hvilket väl för närvarande torde vara den apparat, som mest användes på laboratorierna vid fraktionerad destillation. Jag förutsätter därför dess konstruktion som bekant. Det af mig använda röret hade 6 kulor à 5 cm:s höjd och 3,5 cm:s vidd, hvarje kula som vanligt försedd med ett böjdt öfverloppsrör för kondenserad vätska samt med en liten korg af trådnät, i detta fall af nickel, en metall, som vid destillation af de flesta i fråga kommande vätskor mycket väl kan ersätta den dyra platinan. Hela rörets höjd utgjorde 66,5 cm.

För de med denna apparat utförda kontrolldestillationerna redogöres i nästa afdelning. LE BEL & HENNINGER själfva såväl som CLAUDON hafva arbetat med mycket stora apparater af ifrågavarande konstruktion, med 15 kulor och af hela 2 meters längd. Så stora apparater måste dock uppenbarligen, att ej nu tala om priset, blifva mycket bräckliga och obekväma i användningen. Några exempel på med desamma erhållna resultat lämnas här nedan i afd. 4.

2. En modifikation af Hempels pärlrör.

Vid de destillationsförsök, som förf. i anledning af KREIS' arbete (sid. 33) utfört med pärlfyllda deflegmatorer enligt HEMPELS princip,[2] lyckades det till en början icke att få destillationen att förlöpa *kontinuerligt*, emedan den i pärllagret kondenserade vätskan af den uppstigande ångan hindrades att flyta tillbaka i kokkolfven. Troligen har dock HEMPEL själf lyckats kringgå denna svårighet, ehuru det af den citerade beskrifningen icke tydligt framgår, huru detta skett. Emellertid är väl nämnda olägenhet anledningen därtill, att HEMPELS enkla apparat ej synes hafva fått så vidsträckt användning på laboratorierna, som den utan tvifvel förtjänat.

Flera olika modifikationer af HEMPELS apparat försöktes af förf. utan framgång, tills det omsider på en omväg, som närmare angifves i Svensk kemisk Tidskr. 1901, s. 69—70,

[1] Ber. d. d. Chem. Gesellsch. 7, 1084 (1874). — Utförligare i den af L. & H. författade artikeln »Distillation» i WURTZ, Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Suppl. I, sid. 662—666.

[2] HEMPEL, Über einen Apparat zur fractionierten Destillation. FRESENIUS, Zeitschr. anal. Chemie, 20, 502 (1881).

lyckades mig att helt och hållet förhindra hvarje ansamling af kondensat i pärlfyllningen.

I sin enklaste form har den af mig använda modifikationen af HEMPELS rör det utseende, som fig. 1 anger, d. v. s. ett cylindriskt rör, som för vanliga laboratoriebehof lämpligen kan vara 25 mm. vidt och t. ex. 40 cm. eller mera långt, är i sin nedre del utdraget och förenadt med ett kort, nedtill snedt afslipadt rör, *b*, om c:a 10 mm:s diameter. Just där det vidare röret börjar afsmalna nedåt, finnes insmält en glasspiral, som tjänar till att uppbära de glaspärlor,[1] med hvilka apparaten fylles.

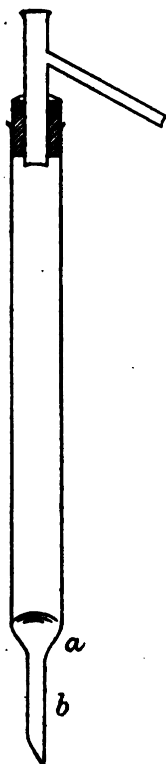


Fig. 1.

I många fall kan glasspiralen ersättas af en lös, plan skifva af nickeltrådnät, om blott detta är tillräckligt *grofmaskigt*, att ej sätta hinder i vägen för det från pärlorna neddrypande kondensatet.[2] Apparaten blir då så enkel, att den lätt kan tillverkas af hvar och en, som har den ringaste erfarenhet i bearbetning af glas. — Pärlorna kunna måhända, om än kanske icke med fullt samma resultat, ersättas med glasskärfvor af motsvarande storlek. I sammanhang härmed må erinras om en af E. HART[3] föreslagen deflegmator, bestående af ett cylindriskt rör, fylldt med små glastrattar, hvilkas pip är halfcirkelformigt omböjd. Apparaten kan i afseende på verkningssättet betraktas som ett mellanting mellan HEMPELS pärlrör och LE BEL & HENNINGERS kulrör, samt torde förtjäna att ytterligare pröfvas.

Af stor betydelse för pärlrörets regelmässiga funktion är, att det mellan glasspiralen (resp. nickeltrådnätet) och öfre ändan af det smalare glasröret (vid *a* i fig. 1) finnes ett litet tomrum. Om däremot

[1] Förf. har användt vanliga, cylindriska pärlor om 4—5 mm:s längd och yttre diam., men har ej undersökt, huruvida pärlornas storlek utöfvar något inflytande på apparatens effektivitet.

[2] Under det att mitt arbete med ofvannämnda deflegmationsapparat pågick, har en på en liknande princip grundad modifikation af HEMPELS pärlrör, afsedd för fraktionering i vakuum, beskrifvits af W. HIRCHEL (Österr. Chem. Zeit. 3, 517, enl. ref. i Chem. Centralbl. 1900 II, 1194).

[3] FRESENIUS, Zeitschr. für anal. Chemie, 29, 64 (1890). Efter Journ. of anal. chemistry, 3, 39.

pärlfyllningen finge räcka ända ned till sistnämnda rör, skulle kondensatets regelbundna återflöde till kokkolfven ofelbart hindras och stockning inträda i destillationen. Af samma anledning får heller icke det smalare röret, *b*, vara väsentligt trängre än 10 mm., och bör detsamma vara snedt afslipadt nedtill.

Den apparat af detta slag, som förf. på senaste tiden mest användt, och som i det följande betecknas med *Prlr II*, är i den vidare delen 40 cm. lång, med en pärlfyllning om 36 cm:s höjd, samt 25 mm. vid invändigt.

Vid de tidigaste af de i det följande anförda destillationsförsöken, hade pärlrörets öfre del det utseende, som fig. 2 utvisar. Denna apparat, i det följande betecknad med *Prlr I*, hade en pärlfyllning af blott 30 cm., men var 30 mm. vid i den cylindriska delen. Det visade sig emellertid, att förträngningen under kulan var till stort hinder, om man ville uttaga och torka pärlorna, något som knappast kan undgås, så snart man efter att hafva användt apparaten för destillation af någon ej mycket lättflyktig vätska, vill öfvergå till destillation af någon annan vätska.

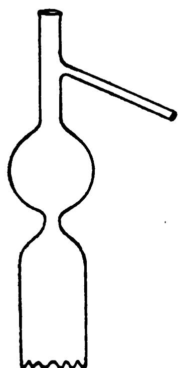


Fig. 2.

Vid de kontrollförsök, som förf. utfört med nu beskrifna och andra apparater för fraktionerad destillation, har det synts mig nästan självfallet, att som »profobjekt» först och främst borde användas blandningar af *etylalkohol och vatten*, dels emedan sådana blandningar ställa jämförelsevis måttliga anspråk på en deflegmators effektivitet, dels emedan det i sådant fall är ytterst lätt att genom bestämning af egentliga vikten med stor noggrannhet utröna de särskilda fraktionernas sammansättning. Först om en apparat tillfredsställande består »spritprofvet», har man anledning att pröfva den på mera svårhandterliga blandningar.

Den alkoholblandning, jag oftast användt vid nämnda prof, har varit af 50 volymprocent. Häraf har $^1/_2$ liter destillerats, hvarvid iakttagelser gjorts, dels öfver destillationens *hastighet*, hvilken, såsom nedan visas, har ej obetydligt inflytande på resultatet, dels öfver storleken hos de inom lämpligt valda temperaturmellanrum öfvergående fraktionerna.

Dessutom har alkoholhalten i först öfvergående 250 cm³ bestämts medelst en noggrann alkoholometer.

Följande försök utvisa den olika verkan af ett *längre eller kortare pärllager:*

	Pärlrör med 13 cm. fyllning.[1]	Pärlrör I med 30 cm. fyllning.
Tid för öfverdestillering af 250 cm³	27′	27′
Vol.-% alkohol i först öfvergående 250 cm³	83,3	86,3

Ett par jämförande försök med pärlröret I och det å sid. 36 beskrifna exemplaret af LE BEL & HENNINGERS kulrör gåfvo, vid en och samma destillationshastighet, nedanstående resultat:

Kokpunkt.[2]	Pärlrör I.		Le Bel & Henninger.	
	Destillatets mängd.	Tid från destillationens början.	Destillatets mängd.	Tid från destillationens början.
80—81°	242 cm³	37′	214 cm³	33′
81—82°	8 »	39′	19 »	36′
82—85°	9 »	41′	21 »	40′
85—95°	24 »	49′	28 »	47′
95—99°	18 »	?	19 »	53′
Vol.-% alkohol i först öfverdestillerade 250 cm³	87,8		87,5	

Med ett pärllager af blott 30 cm:s höjd kan man sålunda få till och med något bättre resultat än med ett Le Bel-Henninger-rör om 6 kulor och 66 cm:s totallängd.

Detsamma framgår af följande försök, som tillika visa det inflytande, som en ändring i destillationshastigheten utöfvar på resultatet:[3]

[1] Detta rör finnes afbildadt och beskrifvet af förf. i Svensk. kem. Tidskr. 1901, s. 70.

[2] De vid dessa och följande försök använda termometrarna hafva visserligen litet emellan kontrollerats med hänsyn till vattnets kokpunkt, men då jag ej varit i tillfälle att begagna mig af noggrannt justerade instrument, vågar jag ej bestrida, att en del här anförda temperaturbestämningar kunna vara behäftade med fel af en eller annan tiondedels grad, hvilket dock ej inverkar på försökens värde för här ifrågavarande ändamål.

[3] Redan CLAUDON (se sid. 35) har fästat uppmärksamheten på destillationshastighetens stora betydelse vid jämförelse mellan olika deflegmationsapparater. C. använde vid sina försök en hastighet af 3—6 cm³ per minut.

Tid för öfverdestillering af 250 cm^3.	Pärlrör I.	Le Bel & Henninger.
	Vol.-% alkohol i 250 cm^3 destillat.	
17′	83,2	—
22′	—	84,7
27′	86,3	—
39′	87,8	87,5

Man torde häraf kunna sluta, att destillationshastigheten vid apparater af här ifrågavarande dimensioner ej torde böra väsentligt öfverskrida 6—8 cm^3 per minut. Och vid mera svårartade blandningar än alkohol + vatten torde till och med en blott hälften så stor destillationshastighet vara att rekommendera. Endast vid tillräckligt långsam destillering blir det i allmänhet möjligt att uppfylla den fordran på en ändamålsenlig fraktionerad destillation, som uppställts af LE BEL & HENNINGER, eller att kondenseringen i deflegmatorn bör utgöra minst 1/2 och hellre 3/4 af den totala ångbildningen.

Destillationshastighetens inflytande på resultatet af en fraktionerad destillation betingas tydligtvis i första rummet af den olika *hastighet, med hvilken ångorna passera deflegmatorn.* Men denna senare är under lika förhållanden i öfrigt omvändt proportionell mot *deflegmatorns genomskärningsarea.* Denna är sålunda äfven en faktor, som bör tagas i betraktande vid bedömande af olika apparater för fraktionerad destillation. Och vid användning af t. ex. pärlrör med större genomskärningsarea än de af mig använda bör destillationen utan olägenhet kunna drifvas proportionsvis raskare.

För bedömandet af pärlrörets användbarhet må slutligen äfven följande, med Prlr I verkställda försök anföras:

Från 500 cm^3 alkohol af 84,2 vol.-% öfverdestillerade vid 79,0—79°,6 på 87′ 455 cm^3. Och då det erhållna destillatet innehöll 91,0 vol.-% alkohol, hade sålunda 98,3 % af hela den ursprungliga alkoholmängden öfverdestillerat inom föga mer än en half grad. Vid fortsatt destillering steg termometern *plötsligt* till 100°. Kort innan detta skedde, kunde man på kondenseringen i pärlröret tydligt se, hur vattenångan dref spritångan framför sig.[1]

Äfven för fraktionering af vätskor med högre kokpunkt, t. ex. terpentinolja, har pärlröret visat sig användbart. I

[1] Det kondenserade vattnet fuktade nämligen glasytan på annat sätt och visade större benägenhet för droppbildning än spriten.

sådana fall bör det dock omgifvas med någon dålig värmeledare, t. ex. mångdubbelt papper, tyg eller asbestpapp, så att alltför stark kondensering i detsamma förhindras, något som vid vätskor med mycket hög kokpunkt dock icke längre låter sig undvikas, med mindre röret uppvärmes utifrån.

Framför LE BEL & HENNINGERS kulrör har den nu beskrifna deflegmatorn flera väsentliga fördelar. Den är *enklare* och *billigare*, betydligt *mindre bräcklig* samt vid lika effektivitet ej obetydligt *kortare*. Vidare är den *helt och hållet af glas*, så att den kan användas för hvilka vätskor som helst, utan att såsom LE BEL & HENNINGERS apparat kräfva användning af dyrbara platinatrådnät.

En *olägenhet* vidlåder dock obestridligen pärlröret, den nämligen, att det åtgår en icke obetydlig vätskemängd för fuktning af pärlmassan. Så t. ex. åtgick härför vid destillation af aceton omkring 7 cm^3 vätska, och medan destillationen var i gång, höll sig ytterligare ungefär lika mycket sväfvande i pärllagret. En mindre kvantitet än 15 à 20 cm^3 kan sålunda öfver hufvud taget icke underkastas destillation i pärlrör af ofvannämnda dimensioner. Och för hvar gång destillationen måste förnyas, går en motsvarande kvantitet vätska förlorad, så framt man ej efter destillationens slut, t. ex. genom inledning af någon ånga med betydligt högre kokpunkt (såsom exempelvis vattenånga vid destillering af aceton) drifver ut, hvad som stannat i pärlröret, en åtgärd, som ju alltid medför betydligt ökadt arbete och tidspillan.

3. Deflegmatorer med spiralvridna rör.

Den år 1901 aflidne, bekante agrikulturkemisten MÄRCKER brukade vid sina föreläsningar i kemisk teknologi åskådliggöra principen för destillation med deflegmation genom följande experiment:

En kvantitet öl kokades i en kolf, försedd med ett tämligen vidt, ungefär en meter långt, upprätt glasrör. Genom denna enkla anordning åstadkoms en så kraftig deflegmation af den ur kokkolfven bortgående, alkoholfattiga ångan,[1] att

[1] Öl innehåller som bekant blott ungefär 5 % alkohol.

denna vid utträdet ur rörets öfre ände kunde antändas och brinna med stor låga. Genom detta experiment, som jag hade tillfälle att åse år 1892, samt genom M. EKENBERGS ungefär samtidigt publicerade beskrifning öfver en apparat för fraktionerad destillation[1] föranleddes förf. till försök med nedan beskrifna »*spiraldeflegmator*».

Användningen af spiralvridna rör i och för deflegmation vid destillering är emellertid, såsom förf. sedermera funnit, mycket gammal, i det att redan 1668 GLASER[2] omtalar och afbildar »serpentins», som begagnades vid afdestillering af sprit från jästa vätskor. Denna deflegmatorkonstruktion synes dock sedermera hafva fallit i glömska. Emellertid har ungefär 200 år senare än GLASER, WARREN[3] beskrifvit en på samma princip grundad, kraftig deflegmator. WARRENS spiralrör utgör i själfva verket ett stort framsteg i fråga om laboratorieapparater för fraktionerad destillation, ty något tidigare (1851) kom en så framstående kemist som FRANKLAND,[4] vid försök att genom destillation skilja kolväten af 6—7° kokpunktsdifferens, till följande nedslående resultat: »The separation of two such bodies by destillation alone is impossible.» Ej bättre lyckades samma problem i fråga om galicisk petroleum för PEBAL[4] eller för hannoveransk petroleum för EISENSTÜCK.[4] En kort beskrifning af WARRENS apparat torde därför vara på sin plats.

Från destillationskärlet ledes ångan nedifrån uppåt genom ett spiralvridet kopparrör, inneslutet i ett ringformigt kärl, som allt efter den ifrågakommande temperaturen är fylldt med vatten, olja eller metall. W. använde för olika ändamål tre olika stora spiralrör, om resp. 10 »fots» längd och $^1/_2$ »tums» inre diameter samt $5 \times {}^3/_8$ och 1 fot och 6 tum $\times {}^1/_4$. W. anser det icke medföra någon vinst att förlänga spiralen, utöfver hvad som behöfs för att till en viss grad förtäta ångan, en åsikt, som, enligt längre fram (sid. 58) utvecklade principer, väl knappast kan vara riktig.

WARRENS apparat användes på följande sätt: Vätskan, som skall destilleras, bringas i stark kokning, tills en jämn ström

[1] Svensk kemisk Tidskr. 1892, s. 9.
[2] WURTZ, Dictionnaire de chimie, Suppl. I, s. 663.
[3] WARREN, On the Process of Fractional Condensation, applicable to the Separation of Bodies, having small differences between their Boiling-points. Amer. Journal of science (2) 39, 327 (1865).
[4] Se WARRENS afhandling, sid. 328.

af kondenserad vätska flyter tillbaka ur spiralröret, hvarefter detta medelst det omgifvande badet upphettas mycket långsamt, tills destillationen börjar. Resultatet af destillationen blir enligt WARREN desto bättre, ju större man kan hålla temperaturskillnaden mellan kokkärlet och spiralrörsbadet. Men i samma mån går destillationen naturligtvis långsammare, och öfver en viss gräns kan man ej drifva nämnda temperaturskillnad, emedan destillationen då afstannar, och stockning inträder i spiralröret. Dock kunde W. vid destillation af amerikansk petroleum eller af stenkolsnafta uppnå en temperaturskillnad af ända till 35°; men efter hand som fraktionerna blefvo renare, måste denna differens minskas.

WARREN har med godt resultat användt sin apparat för undersökning af bergolja, stenkolsolja, trätjärolja, finkelolja, kumminolja m. m. Vid mera komplicerade blandningar kräfdes dock ett stort antal upprepade destillationer och mycket arbete, hvarom mera nedan (sid. 56).

Äfven LE BEL och HENNINGER[1] anse spiralrör, hvilka i lämpliga bad upphettas till konstant temperatur, som de mest effektiva deflegmationsapparaterna, men hålla före, att sådana apparater blifva för mycket komplicerade och kräfva för mycken tillsyn för att få någon allmännare användning vid arbete i mindre skala på laboratorierna.

En af SCHLÖSING konstruerad spiraldeflegmator *utan bad*, »serpentin de reflux entouré d'air», hvars rör var af icke mindre än 9 meters totallängd och 12 mm:s inre diameter, anses af LE BEL & HENNINGER icke äga någon raison d'être, då den enligt deras mening icke ger bättre resultat än deras eget kulrör med 8—10 kulor.[2] Trots dessa författares stora auktoritet i hithörande frågor kan emellertid, såsom strax skall visas, en lämpligt konstruerad spiraldeflegmator i fråga om enkelhet och lättskötthet såväl som effektivitet mycket väl täfla med hvilken som helst af hittills bekanta apparater för detta ändamål, åtminstone så länge det är fråga om destillering af vätskor med måttligt hög kokpunkt.

Ett enkelt spiralrör af glas, utan något som helst bad,[3] men af ej alltför ringa längd och vidd samt med anordning

---

[1] Berichte d. d. Chem. Gesellsch. 7, 1084 (1874).

[2] WURTZ, Dictionnaire de chimie, Suppl. I, s. 664 o. 666.

[3] Vid destillation af vätskor med låg kokpunkt är det, såsom å nästa sida visas, ej blott obehöfligt utan till och med olämpligt att utifrån

för anbringande af en termometer i närheten af högsta punkten, är allt, hvad som behöfs, för ernående af lika kraftig verkan som med ett LE BEL & HENNINGERS kulrör med mer än 6 kulor. Den enda nämnvärda olägenhet, som vidlåder en sådan spiraldeflegmator, är, att den uppstigande ångan och det nedflytande kondensatet under vissa omständigheter kunna hindra hvarandra, så att stockning inträder i spiralröret. Vid vätskor af låg kokpunkt är kondenseringen i deflegmatorn ej starkare, än att destillationen kan fortgå obehindradt. Och äfven vid destillation af blandningar af alkohol med vatten kunde i nedan beskrifna spiraldeflegmatorer stockning utan svårighet undvikas, medan däremot sådan lätt inträffade vid destillation af benzol och som det tycktes ändå lättare för mättade kolväten af motsvarande kokpunkt. Och det är lätt att inse orsaken till denna olikhet. Kondenseringens storlek i en luftkylare måste nämligen vara beroende ej blott af den genomgående ångans *temperatur* utan ock af dess *ångbildningsvärme*, sålunda att den för ångor af samma kokpunkt blir desto starkare ju *lägre* ångbildningsvärmet är.[1]

Till en viss grad kan en alltför stark kondensering i deflegmatorn undvikas därigenom, att denna omgifves med en upptill sluten mantel af flerdubbelt papper, asbestpapp eller dylikt. Denna åtgärd bör dock ej tillgripas i onödan, så att kondenseringen blir för svag, ty därigenom kan apparatens effekt nedsättas. Så t. ex. erhöll förf. vid destillering af ½ liter 50-procentig sprit genom en och samma spiraldeflegmator, med eller utan mantel, följande resultat:

	Utan mantel.	Med mantel.
Vol.-% alkohol i först öfverdestillerade 250 cm³	88,0	85,4

För öfrigt är det tydligt, att stockning inträffar mindre lätt i ett *vidare* än i ett smalare rör.

För vätskor med kokpunkt betydligt öfver 100° hjälpa dock dessa försiktighetsmått ej, utan det blir då nödvändigt att antingen nedsätta kokpunkten genom användning af *va-*

uppvärma spiralröret. Tvärtom är i detta fall den genom luften åstadkomna *afkylningen* behöflig för åvägabringande af den vid deflegmationen nödiga, partiella kondenseringen.

[1] MABERY & GOLDSTEIN (Amer. Chem. Journ. 28, 66) hafva nyligen visat, att inom paraffin- och metylenkolväteserierna ångbildningsvärmet mycket hastigt aftager med stigande molekylarvikt.

kuum, eller ock att *uppvärma* spiraldeflegmatorn genom någon yttre värmekälla. För sådana fall är nog EKENBERGS förut (sid. 42) omtalade apparat mycket lämplig och äfven bekväm, utrustad som den är med elektrisk reglering af temperaturen i det luftbad, som omger spiralröret. Ändå bekvämare blefve den antagligen, om äfven upphettningen af badet åstadkommes på elektrisk väg. Huru som helst förefaller dock apparaten att vara väl mycket komplicerad för vanlig laboratoriepraxis. Men omöjligt torde det ej vara att förse spiraldeflegmatorn med någon anordning för uppvärmning, så enkel, att densamma ej behöfde utgöra något hinder för denna deflegmators allmänna användning på laboratorierna äfven för destillation af svårflyktiga vätskor. Detta är dock en fråga, som förf. ej nu behandlat, men till hvilken jag framdeles möjligen återkommer.

Vid de i det följande anförda destillationsförsöken har förf. arbetat med tvenne spiraldeflegmatorer, en mindre och en större, hvilkas utseende i genomskärning framgår af öfre delen af fig. 4 (sid. 48). Glasspiralens öfre ände utmynnar i det 15 mm. vida, lodräta röret *a*, som lämnar tillfälle till anbringande af en termometer, och som i sin nedre del är sammandraget och böjdt åt sidan, så att det kan förenas med ett kylrör. Härigenom kommer förbindelsen mellan deflegmatorn och kylröret på måttlig höjd öfver arbetsbordet. Tillika kan spiralröret genom denna anordning få mera stadga, om man nämligen medelst ombindning med mjuk koppartråd förenar termometerrörets och spiralens nedre delar med hvarandra (vid *b* å figuren), hvarvid en tunn korkskifva bör inskjutas mellan glasdelarna. Och när man vid destillation af mera lätt förtätbara vätskor af nyss anförda skäl måste minska spiralrörets afkylning genom anbringande af en mantel, torde det centrala röret bidraga till att hålla temperaturen inom manteln vid lämplig höjd. En olägenhet vidlåder dock denna anordning, nämligen att vid ytterst långsam destillation ångorna kunna sjunka så hastigt i »termometerröret»

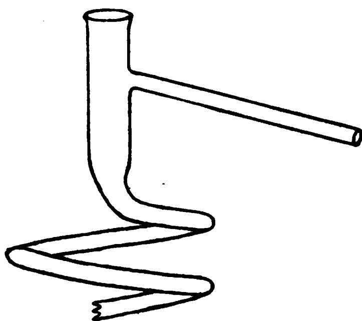


Fig. 3.

a, att termometern börjar fluktuera och sålunda ej riktigt anger ångans temperatur. Denna olägenhet inträffar emellertid aldrig, så länge destillationen går med normal fart. För att helt och hållet undgå denna olägenhet kunde man naturligtvis begagna andra och i vissa afseenden enklare tillställningar för termometerns anbringande, t. ex. den i fig. 3 antydda, men förlorar därmed ock de nyss omnämnda fördelarna.

Den *mindre* af mina apparater (i det följande betecknad med *Sprr I*) har ett spiralrör om 190 cm:s längd och 7 mm:s inre diam.; själfva spiralen har en höjd af 17 cm. och en yttre diameter af 7,5 cm. samt utgöres af 8 hvarf. Den *större* (= *Sprr II*) apparatens spiralrör är 250 cm. långt och 8 mm. i inre diam.; själfva spiralen har en höjd af 31 och en yttre diam. af 8 cm. samt består af 9½ vindlingar.

Af vikt för apparatens jämna och regelbundna funktion är, att spiralröret är *tillräckligt vidt*,[1] samt att dess *stigning* är alldeles *jämn*, så att inga delar af röret löpa horisontellt, ty på sådana punkter uppstår lätt stockning i återflödet. Helst borde sådana spiraler böjas öfver en form, ty för fri hand torde det vara svårt att få böjningen tillräckligt jämn.

Följande med de nu beskrifna spiraldeflegmatorerna utförda profdestillationer (à 500 cm³ sprit à 50 vol.-%) torde vara tillräckliga för bedömande af deras effekt:

Sprr I.			Sprr II.		
Kpt.	Destillatets mängd cm³.	Tid från destillationens början.	Kpt.	Destillatets mängd cm³.	Tid från destillationens början.
80—81°	210	36′	79,2—80°,0	242	39′
81—82°	32	42′	80,0—81°,0	14	42′
82—85°	19	47′	81,0—85°,0	9	45′
85—95°	24	56′	85,0—95°,0	14	51′
95—99°	15	63′	95,0—98°,5	9	57′

Till närmare jämförelse med de två å sid. 36 och 38 beskrifna apparaterna må följande sammanställning tjäna:

[1] 8—10 mm. invändigt synes vara lagom för medelstora apparater.

	Sprr I.	Sprr II.	Prlr I.	Le Bel & Henninger.
Tid för öfverdestillering af 250 cm³	44′	41′	39′	39′
Vol.-% alkohol i först öfverdestillerade 250 cm³	88,0	89,7	87,8	87,5

Sålunda har särskildt spiraldeflegmatorn II gifvit ej oväsentligt bättre resultat både i jämförelse med det förbättrade HEMPELSKA pärlröret och än mer med LE BEL & HENNINGERS 6-kuliga apparat. Dessutom utmärker sig spiraldeflegmatorn genom följande egenskaper:

1. Den är visserligen bräckligare än HEMPELS pärlrör, men dock (med den å sid. 45 beskrifna anordningen) mindre än en LE BEL & HENNINGERS apparat af motsvarande effektivitet.

2. Den är helt och hållet af glas och bör vid fabriksmässig framställning kunna tillverkas billigare än LE BEL & HENNINGERS apparat.

3. Den är mycket lättare att rengöra än pärlröret och torde äfven i detta afseende vara att föredraga framför LE BEL & HENNINGERS kulrör.

4. Den destillationsförlust, som uppstår genom det, som stannar kvar i själfva deflegmatorn (jfr sid. 41), är mycket mindre vid användning af spiraldeflegmatorn än vid pärlröret. För destillation af *små* vätskemängder i synnerhet är sålunda den förra apparaten afgjordt att föredraga. Och öfver hufvud taget bör spiraldeflegmatorn otvifvelaktigt räknas till de bästa hittills kända apparater af detta slag. Omöjligt är ej, att man genom användning af tillräckligt långa och vida spiralrör skulle kunna ernå lika kraftig verkan som med den i nästa afdelning beskrifna, mera komplicerade apparaten.

Sedan författarens arbete med ofvanstående deflegmator redan afslutats, erhöll jag genom ett referat i Fresenii Zeitschr. für anal. Chemie[1] kännedom om, att BERLEMONT beskrifvit en spiraldeflegmator, som han, alltefter apparatens storlek,

[1] Bd 41, 368 (1902). Efter Bull. soc. chim. (3) 13, 674 (1895).

jämför med LE BEL & HENNINGERS rör om 4 resp. 6 kulor. B. anser det vara en bestämd fördel att gifva deflegmatorn *få* men *vida* vindlingar. Det bestämmande för en spiraldeflegmators effektivitet torde emellertid vara, dels och i första rummet spiral*rörets* totala *längd*, vidare dess *diameter* och kanske i någon mån (såsom bestämmande för nedrinningens hastighet) också stigningens storlek per längdenhet af spiralröret. Däremot torde det, om dessa förhållanden äro lika, icke spela någon väsentlig roll, antingen spiralen består af få men vida vindlingar eller af flera men trängre, så framt icke rentaf det senare skulle vara fördelaktigare, såsom mera ägnadt att befordra beröringen mellan ångan och det nedflytande kondensatet.

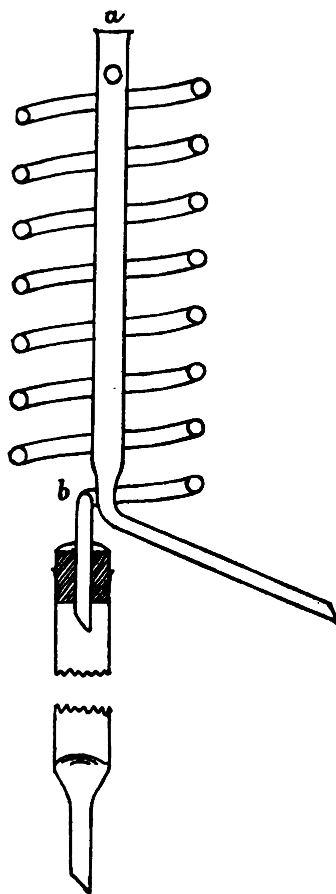


Fig. 4.

4. Kombination af pärlrör och spiraldeflegmator.

Vid betraktande af de förmånliga resultat, som erhållits med de två senast beskrifna deflegmationsapparaterna, låg det nära till hands att kombinera båda på det sätt, som framgår af fig. 4. I själfva verket får man härigenom en apparat, hvars verkningssätt i hög grad erinrar om de vid fabriksdrift använda kolonnapparaternas. *Spiralröret* motsvarar härvid den kylapparat eller *kondensor*, i hvilken en partiell förtätning af de blandade ångorna åstadkommes; och *pärlröret* motsvarar den egentliga *deflegmationskolonnen* med sina silbottnar, resp. (i ILGES' apparat[1]) porslinskulor, i hvilken

[1] Se MÄRCKER, Handbuch der Spiritusfabrikation. 7:e Aufl. S. 633 och 645. Berlin 1898. — HEMPEL angifver själf sitt pärlrör som en efterbildning af ILGES' kolonn

det från kylapparaten nedströmmande kondensatet mötes af den från destillationskärlet uppstigande ångan[1].

Den ifrågavarande kombinerade glasapparaten lämpar sig därför utmärkt till demonstration af principerna för de moderna destillationsapparater, som i den kemiska tekniken användas för rening af sprit, åtskiljande af beståndsdelarna i stenkolstjärolja m. m. Detta så mycket mera, som de senare årens erfarenhet i konstruktion af fabriksapparaterna visat, att äfven *i själfva kondensorn eller kylapparaten* en mycket kraftig deflegmation kan åstadkommas, om blott ångan får genomströmma densamma *nedifrån uppåt* och ej tvärtom, såsom i de äldre apparaterna var brukligt. Den förstnämnda principen är tillämpad i t. ex. HECKMANNS utmärkta kolonnapparat[2] för rektificering af råsprit. Och af här meddelade fig. 4 ser man genast, att densamma också kommer till användning i författarens kombinerade laboratorieapparat.

Af de nu utvecklade principerna för denna apparats konstruktion var det att vänta, att densamma vid destillationsarbeten, som förekomma å kemiska laboratorier, borde gifva ett godt resultat, och denna förmodan bekräftas af de därmed utförda destillationsprof, för hvilka redogörelse lämnas här nedan:

a. Etylalkohol och vatten.

Vid utförande af det å sid. 38 beskrifna »spritprofvet» med apparatkombinationen Prlr I + Sprr I erhölls följande resultat:

Kpt.	Destillatets mängd.	Tid från destillationens början.
78°,8	265 cm³	54′
78,8—80°,0	2 »	55′
80,0—99°,5	8 »	64′

Under första fraktionens öfverdestillering steg termometern på sin höjd 0°,1. Då nu denna fraktion visade en alkoholhalt af **92,4** vol.-%, innehöll den sålunda 245 cm³ vattenfri

[1] Man jämföre t. ex. med fig. 169 (sid. 630) och 182 (sid. 669) i MÄRCKERS anf. arbete!

[2] MÄRCKERS anf. arbete, sid. 667. Jfr FISCHER, Handb. d. chem. Technologie, II, sid. 369 (1902).

alkohol. Eller med andra ord: termometern började icke märkbart röra sig, förrän hela alkoholmängden, så när som 5 cm^3, eller 2 % af den ursprungliga, destillerat öfver. Och då af nämnda 5 cm^3 säkerligen det mesta befann sig hängande i pärlmassan, så torde vätskan i destillationskolfven vid öfvergången till fraktion 2 blott hafva ägt en minimal spríthalt.

Med den använda destillationsapparaten[1] är det sålunda möjligt att äfven *ur en mycket utspädd alkohol-vattenblandning afskilja alkoholen fullständigt, utan att mera vatten följer med, än att destillatet visar en alkoholhalt af öfver 92 vol.-%.*

För att vidare erhålla en föreställning om, hur fullständigt vatten skulle kunna afskiljas ur sprit genom förnyad destillation, har förf. med kombinationen Prlr II + Sprr II destillerat 250 cm^3 sprit à 92,3 vol.-%, hvarvid, med en destillationshastighet af ungefär 5 cm^3 per minut, följande resultat erhölls:

Destillatets mängd.	Vol.-% alkohol.
228 cm^3	94,7

De få droppar, som återstodo i destillationskolfven, då denna slutligen i följd af torrkokning sprack, utgjordes af rent vatten, hvaremot återflödet ur pärlröret ännu innehöll nära 50 % alkohol.

Under destillationens gång steg termometern 0°,3, men denna stigning var troligen till en stor del skenbar och beroende på en småningom inträdande uppvärmning af den 315 mm. långa kvicksilfvertråden.

För bedömande af destillationsresultatet bör erinras, dels att de bästa af de i stort använda apparaterna för rektificering af råsprit i allmänhet torde gifva ett destillat af 95—96 vol.-%, dels att den teoretiska gränsen för sprits befriande från vatten genom destillation torde kunna sättas vid 97,5 vol.-%. NOYES & WARFEL[2] hafva nämligen vid sina nyligen utförda bestämningar öfver kokpunkten hos alkohol af växlande vattenhalt bland annat erhållit följande resultat:

---

[1] Om vid ofvanstående försök det *större* spiralröret (II) användts i stället för det mindre, hade resultatet antagligen blifvit ändå något bättre.

[2] Journ. Amer. Chem. Soc. 23,463, enligt R. MEYERS Jahrb. der Chemie 1901, s. 17.

Vikt-% alkohol.	Kpt.	Vikt-% alkohol.	Kpt.
100,0	78°,300	95,0	78°,177
99,0	78°,243	94,0	78°,195
98,0	78°,205	93,0	78°,227
97,0	78°,181	92,0	78°,259
96,0	78°,174	91,0	78°,270

Alkohol af 96,0 vikt- eller 97,5 vol.-% har sålunda af alla blandningarna den *lägsta kokpunkten* och måste därför under vanligt tryck destillera oförändrad. Och i god öfverensstämmelse härmed hafva SYDNEY YOUNG & EMILY FORTEY[1] funnit, att alkohol af 95,57 vikt-% har konstant kokpunkt vid 78°,15. Då emellertid enligt ofvanstående tabell kokpunktsdifferensen för 95 och 96-procentig alkohol är så obetydlig som 0°,003, torde det faktiskt ställa sig svårt att fullt uppnå nämnda gränsvärde.

I sammanhang med ofvanstående redogörelse för mina försöksdestillationer med alkohol-vattenblandningar bör nämnas, att redan HEMPEL kunnat med sitt pärlrör ur en spritblandning af 18 % destillera en alkohol af 95 vol.-%.[2] Någon direkt jämförelse mellan detta och mina försök är dock icke möjlig, emedan uppgift saknas såväl om den af HEMPEL använda deflegmatorns dimensioner som om destillationshastigheten, samt äfven huruvida *hela* den till försöket använda alkoholkvantiteten eller blott en del däraf erhållits med nyssnämnda koncentration. För öfrigt finnes det ingen anledning att betvifla, det HEMPELS apparat, *om den blott är af tillräckligt stora dimensioner*, verkligen kan täfla med hvilken annan deflegmator som helst, men mycket stora pärlrör blifva obekväma att använda och kvarhålla för mycket af destillatet.

Vidare uppgifver sig CLAUDON[3] med ett LE BEL & HENNINGER-rör om 15 kulor hafva ur spritblandningar om 36, resp. 13,5 vol.-% hafva erhållit alkohol om 95,4, resp. 92,7 %. Oafsedt de anmärkningar, som ofvan (sid. 36) framställts mot nämnda stora apparat, äro äfven CLAUDONS resultat icke direkt

[1] Chem. Centralblatt 1902, II, s. 103.
[2] Se not 2 sid. 36.
[3] Bull. soc. chim. 42,613 (1884).

jämförliga med mina, emedan uppgift saknas om *mellanfraktionernas storlek.* Men kännedom härom är lika nödig för bedömande af ett destillationsresultat som uppgift om hufvudfraktionernas renhet. Äfven med en medelmåttig deflegmator kan man mången gång få hufvudfraktioner af stor renhet, om dessa fraktioner tagas inom tillräckligt trånga temperaturgränser; men alltför mycket af materialet går då förloradt genom bildningen af stora mellanfraktioner.

Af en god deflegmator måste man fordra, både att hufvudfraktionerna äro så rena som möjligt, och att mellanfraktionerna äro så små som möjligt. Att författarens kombinerade apparat i bägge dessa afseenden är fullt jämförlig med och till och med öfverträffar LE BEL & HENNINGERS, äfven då denna kommer till användning i så stort format som vid CLAUDONS försök, torde tillräckligt ådagaläggas af de försök, till hvilka vi nu öfvergå.

b. Benzol och toluol.

Hithörande försök verkställdes hufvudsakligen af den anledningen, att KREIS vid sina förut (sid. 33) omnämnda profdestillationer användt en blandning af 25 g benzol + 25 g toluol som »probersten» för olika deflegmationsapparater. Med denna blandning erhöll KREIS vid användning af HEMPELS pärlrör[1] följande resultat, hvilket var lika godt som det, hvilket erhölls genom en 12 gånger upprepad destillation i vanlig, enkel fraktioneringskolf:

81—84°	19,0 cm³	96— 99°	0,5 cm³
84—87°	4,0 »	99—102°	2,0 »
87—90°	3,0 »	102—105°	2,0 »
90—93°	1,5 »	105—108°	4,0 »
93—96°	2,5 »	108—111°	19,0 »

Vidare har HENNINGER[2] med en mycket lång apparat af sin och LE BELS konstruktion (ej mindre än 15 kulor och hela 2 m lång!) vid destillation af en alldeles likadan blandning (550 + 550 g) bekommit följande resultat:

[1] Tyvärr saknas uppgift både om apparatens dimensioner och om destillationshastigheten (jfr sid 40 och 58).
[2] WURTZ, Dictionnaire, Suppl. I, s. 666.



80— 85°	424 g.
85—105°	172 »
105—110°	476 »

För bedömande af detta destillationsresultat bör tilläggas, att Henninger vid destillation af *råbenzol* med samma apparat, om destillationen upprepades inalles *två gånger*, erhöll en nästan men icke fullt lika ren benzol, som samma råbenzol gaf efter *första* destillationen vid fabriksmässig bearbetning hos den bekanta firman »Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis». Mellanfraktionerna 83—109° utgjorde dock vid H:s försök mer än 28 % af fraktionen 80—83°.

För mitt försök destillerades först benzol[1] och toluol[2] hvar för sig med apparatkombinationen Prlr II + Sprr II. Vid destillation af toluol måste spiralröret förses med en värmebevarande skyddskåpa af papper. Det oaktadt var det i början rätt svårt att undvika stockning i den öfre deflegmatorn. Men sedan spiralröret hunnit blifva uppvärmdt, och destillationen väl kommit i gång, kunde den fortgå obehindradt.

Vid sådan destillering af benzol, resp. toluol, öfvergick det allra mesta inom mycket trånga gränser, 80,5—80,°6, resp. 110,2—110,°3. Af de sålunda i mycket rent tillstånd bekomna kolvätena blandades nu 100 + 100 cm³ och destillerades med måttlig hastighet i samma kombinerade apparat, som förut användts, hvarvid resultatet blef följande:

Före 80,°5	10 cm³	82,°0—100,°0	10 cm³
80,5—81,°0	10 »	100,°0—100,°0	12 »
81,0—81,°3	65 »	110,°0—110,°6	66 »
81,3—82,°0	5 »	Förlust.	22 »

De två första fraktionerna voro något opaliserande af vattendroppar, hvilket förklarar deras något för låga kokpunkt.

Som man finner, är resultatet af denna destillation betydligt bättre än i de nyss anförda exemplen, särskildt om man tager i betraktande, att i dessa senare hufvudfraktionerna omfattade ett mycket större temperaturområde (3°

[1] Med uppgifven kpt 80—82°, från Kahlbaum, Berlin.
[2] Från Ekecrantz, Stockholm.

och mera) än i mitt försök. Det torde häraf framgå, att den af förf. använda kombinerade deflegmatorn är särdeles lämplig såväl för rening af kemiska preparat som ock för ämnens åtskiljande genom fraktionerad destillation.

c. Aceton och metylalkohol.

Liksom i föregående fall renades först de båda ämnena[1] genom destillation hvar för sig, och var det äfven här ingen svårighet att erhålla desamma så rena, att de kokade inom ett par tiondedels grader.

En blandning (200 + 200 cm^3) af sålunda renad aceton och metylalkohol destillerades nu med apparatkombinationen Prlr II + Sprr II. Som *kokpunktsdifferensen* i detta fall blott utgör knappt 10° (mot 22° för alkohol-vatten och 30° för benzol-toluol), kan det ej vara oväntadt, att resultatet först efter ett par gånger upprepad fraktionering blef tillfredsställande. Vid tredje fraktioneringsserien erhölls sålunda:

56,°8—57,°0	180 cm^3	58°,2—64,°7	11 cm^3
57,°0—57,°2	21 »	64,°7—66,°0	113 »
57,°2—58,°2	20 »	Förlust	55 »

Att förlusten vid destillationen blef så betydlig, beror på de å sid. 41 utvecklade skälen, hvilka ock innebära förklaringar därtill, att det hufvudsakligast är den *sista* fraktionen, metylalkoholen, som aftagit.

Till jämförelse må äfven i detta fall ett motsvarande destillationsförsök af HENNINGER[2] med den nyss omtalade, 2 meter långa deflegmatorn anföras. Ur en blandning af 181 g. aceton + 362 g. metylalkohol erhöll HENNINGER vid *tredje* fraktioneringsserien:

56—58°	160 g.
58—64°	33 »
64—66,°3	337 »

Vid förf:s försök blef sålunda mellanfraktionen 58,2—64,°7, beräknad på samma totalmängd som vid HENNINGERS försök,

[1] Aceton af uppgifven kpt 56—58° från KAHLBAUM; metylalkohol »purum» från BECKER, Stockholm.

[2] WURTZ, Dictionnaire, Suppl. I, sid. 665.

mindre, än HENNINGER erhållit, hvarjämte mina hufvudfraktioner synas hafva erhållits af större renhet.

d. Destillationsförsök med petroleumeter.

För att pröfva den kombinerade apparatens effektivitet äfven gentemot en mycket svårartad blandning har förf. utfört en serie destillationer med 1200 cm³ af i handeln förekommande petroleumeter.[1] Samma apparatkombination som i de två senast beskrifna fallen kom härvid till användning. Endast *första* destillationsserien blef fullständigt utförd, hvarvid det visade sig, att fraktionerna öfver 70° knappast kunde drifvas öfver, såframt icke spiraldeflegmatorn medelst en kåpa af papp skyddades mot för stark afkylning. Men vid sådan anordning kunde destillationen fortsättas åtminstone till 115°. För besparing af tid behandlades likväl vid de följande destillationsserierna endast de under 50° kokande fraktionerna.

Då det skulle bli för vidlyftigt att här anföra resultatet af alla försöksserierna, meddelas detsamma endast för 1:a, 5:e och 8:e (sista) serien.

Ser. I.

Kpt.	Destillat.	Kpt.	Destillat.
21—26	50 cm³	60—64°	105 cm³
26—27	110 »	64—66°	98 »
27—30°	115 »	66—71°	96 »
30—32°	70 »	71—75°	26 »
32—35°	58 »	75—88	28 »
35—37°	102 »	88—95°	26 »
37—40°	75 »	95—98°	20 »
40—45°	45 »	Rest	23 »
45—60	51 »	Förlust	102 »

Ser. V.

Kpt.	Destillat.	Kpt.	Destillat.
28—29	26 cm³	34—35°	12 cm³
29—31°	51 »	35—36°	82 »
31—32°	17 »	36—37°	15 »
32—34°	33 »		

[1] Från instruktionsapoteket Nordstjärnan, Stockholm.

Ser. VIII.

Kpt.	Destillat.	Kpt.	Destillat.
28—28,°8	38 cm³	31—35°.	12 cm³
29—31°	20 »	35—36°.	44 »

För bedömande af de anförda siffrorna må i detta sammanhang meddelas kokpunkterna för de hufvudsakligaste lättflyktigare beståndsdelar, som hittills anträffats i amerikansk petroleum:

		Kokpunkt.
C^4H^{10},	normal butan	0°
C^5H^{12},	sekundär pentan	30°
»	normal pentan	37°
C^6H^{14},	etylisobutyl	61°
»	normal hexan	68°

Man torde i följd häraf kunna antaga, att de två största i ser. VIII erhållna fraktionerna utgjorts af *sekundär*, resp. *normal pentan* i någorlunda rent tillstånd. Och den betydliga destillationsförlusten i ser. I har säkerligen till icke oväsentlig del utgjorts af gasformig *butan*, som i petroleumetern varit löst i de flytande kolvätena.

Betraktade i och för sig kunna väl dessa af förf. erhållna destillationsresultat förefalla mindre tillfredsställande, men saken får ett annat utseende, om vi taga hänsyn till några tidigare, vid fraktionering af liknande blandningar vunna erfarenheter.

Så t. ex. måste WARREN & STORER,[1] oaktadt de använde den förres, här ofvan (sid. 42) beskrifna, mycket effektiva fraktioneringsapparat, för åtskiljande af de kolväten, som erhållits genom torrdestillation af fisktrankalktvål, upprepa fraktioneringen *75* gånger, hvilket tog en tid af nära ett år.

Vid MENDELEJEFFS[2] undersökning af petroleum från Baku, vid hvilken inalles 13,3 kg destillerades, måste vissa andelar fraktioneras mer än *100* gånger. — Och helt nyligen hafva ZALOZIECKI & FRESCH[3] måst arbeta nära ett halft år på att åtskilja kolväten i lätt benzin (gasolin) ur galicisk petroleum. De destillerade härvid vätskan först ur kopparkittlar och

---

[1] Zeitschr. f. Chemie 1868, 228.
[2] Berichte d. d. Chem. Ges. 16. 1225 (1882).
[3] Berichte d. d. Chem. Ges. 35, 387 (1902).

sedan ur glaskolfvar med en Le Bel & Henninger à 10 kulor. Och ehuru fraktioneringen med sistnämnda apparat upprepades femton gånger, förefaller det dock, att döma af de knapphändiga uppgifterna, som om distinkta fraktioner ändå ej uppnåtts.

I jämförelse härmed torde den af förf. använda apparaten kunna sägas hafva funktionerat väl, och resultatet skulle säkerligen både kvalitativt och kvantitativt hafva blifvit ändå bättre, om jag utgått från en större kvantitet råmaterial, så att ett par fraktioneringsserier till kunnat utföras.

Vid arbetet med fraktionering af petroleumeter har det förefallit mig, som om en icke oväsentlig anmärkning skulle kunna framställas mot den vanligen använda metoden för systematisk fraktionerad destillation, en anmärkning, som kanske bäst förstås af ett exempel:

Antag att man vid första fraktioneringsserien fått bland annat tvenne *mellanfraktioner: a* af kpt 50—52° och *b*: 52—54°, bägge utgörande blandningar af vätskor, som i rent tillstånd koka vid 48 resp. 56°. Dessa två fraktioner skola nu i ser. II destilleras på nytt. Enligt det vanliga fraktioneringssättet destilleras då fraktionen *a*, tills ångans temperatur stigit till 52°, hvarefter fr. *b* tillblandas, och destillationen fortsättes. Och detta tillvägagående är tydligen alldeles riktigt, nämligen under förutsättning att den nämnda resten af fr. *a* är närmelsevis lika sammansatt som hela fr. *b*. Men så länge *mellanfraktionerna* äro *stora*, torde nämnda förutsättning i allmänhet icke inträffa, utan fr. *b* innehåller då ännu åtskilligt af *lägre* kpt än 52°, medan fr. *a*, när den destillerats så länge, att ångans temperatur stigit till 52°, ju måste hafva afgifvit så mycket den kan af den under 52° kokande beståndsdelen. Mest rationellt borde det i sådant fall vara att, innan fraktionerna sammanblandas, destillera äfven fr. *b* så länge, tills dess kpt stigit till 52°. Detta kräfver väl något mera arbete, men torde löna sig just vid mera svårartade blandningar, och så länge mellanfraktionerna äro stora.

Några allmänna synpunkter angående deflegmationsapparaters konstruktion.

Då principen för deflegmationsapparater är den, att *en del* af ångan förtätas och får rinna tillbaka i destillationskärlet på sådant sätt, att det nedflytande kondensatet enligt motströmningsprincipen mötes af den uppstigande ångan, hvarigenom samma verkan ernås som af en många gånger upprepad destillation; så måste tydligen destillationsresultatet blifva desto bättre, ju *intimare* och *långvarigare* beröringen mellan kondensatet och ångan är. En god deflegmator bör därför vara konstruerad efter följande grundsatser:

1. Den väg, som ånga och kondensat hafva att i motsatt riktning tillryggalägga, bör vara *så lång* som möjligt.

2. Kondensatet bör härunder utbredas öfver *så stor yta som möjligt*, och beröringen mellan ånga och kondensat vara *så grundlig som möjligt*.

3. På det att den uppstigande ångströmmens *hastighet* ej må blifva för stor, bör destillationen ske *långsamt*, och deflegmatorns genomskärningsarea vara någorlunda stor.

4. Den behöfliga *partiella kondenseringen* får ej vara för svag, men å andra sidan heller icke så stark, att stockning inträder i någon del af deflegmatorn. Å laboratorieapparater kan den i allmänhet enklast och i tillräckligt hög grad åstadkommas genom *luftkylning*. Endast för mycket lättflyktiga vätskor (såsom acetaldehyd, möjligen ock eter) torde konstgjord afkylning af deflegmatorns öfre del vara behöflig. Däremot kan det vid destillation af svårflyktiga vätskor lätt nog inträffa, att luftkylningen blir *för stark*, så att den på ett eller annat sätt måste minskas. Se härom sid. 41 och 44!

Vid bedömandet af destillationsförsök med olika apparater bör hänsyn tagas såväl till *hufvudfraktionernas renhet* som till *mellanfraktionernas storlek.*

Vid fraktionering af mycket svårartade blandningar, t. ex. bergolja o. dyl., torde man med fördel kunna begagna den anordning, som beskrifvits af WEIGERT[1] och i förbättrad form af MENDELEJEFF[2]. Denna består däri, att flera kolfvar med hvar sin deflegmator kombineras på det sätt, att den ånga,

[1] FRESENIUS, Zeitsch. anal. Chemie, 23, 865 (1884).
[2] Berichte d. d. Chem. Ges. 16, 1225 (1883).

som passerat deflegmatorn n:r 1, ledes ned till bottnen af kolfven n:r 2, o. s. v. MENDELEJEFF har på detta sätt vid destillation af bergolja från Baku kombinerat ända till 5 kolfvar. Vid användning af förf:s kombinerade deflegmator på hvarje kolf torde sannolikt, utan men för resultatet, kolfvarnas antal kunna nedbringas exempelvis till 2 eller 3. Destillationen bedrifves vid MENDELEJEFFS anordning på det sätt, att, sedan första fraktionen uppsamlats, apparaten får afsvalna så mycket, att återsugning uppstår, hvarpå destillationen börjar på nytt för vinnande af nästa fraktion, o. s. v.

Efterskrift. Sedan ofvanstående var nedskrifvet, har LORD RAYLEIGH[1] offentliggjort en intressant undersökning öfver destillation af binära blandningar, och i sammanhang därmed beskrifvit en ny apparat för fraktionerad destillation, så beskaffad, att hur stora mängder som helst af en binär blandning i densamma kunna uppdelas i sina beståndsdelar, utan att destillationen behöfver afbrytas.

Apparaten utgöres af tvenne spiraler af kopparrör, om 9 mm:s diam. och 9 meters sammanlagd längd, förenade med hvarandra genom ett mellanstycke af glas eller mässing. Den öfre spiralen, som är något kortare än den andra, tjänstgör vid destillationen som *deflegmator*, den undre som *destillationskärl*. Bägge spiralerna måste, medan apparaten är i gång, hållas vid konstanta temperaturer, motsvarande de tva vätskornas kokpunkter. Blandningen, som skall destilleras, får droppa in tämligen raskt i mellanstycket mellan de båda spiralerna. Destillationen sker sålunda, under det att vätskan långsamt flyter ned genom den undre spiralen. Apparaten synes endast vara profvad på vatten-alkoholblandningar af resp. 20, 40, 60 och 75 *vikts-%*. Destillationsspiralen var härunder omgifven af kokande vatten, medan deflegmationsspiralen hölls vid ungefär 77°. Vid dessa profdestillationer erhölls å ena sidan (ur destillationsspiralens nedre ända) rent vatten eller vatten med högst 1/2 % alkohol, och å andra sidan ett destillat om 89 (efter den 20-procentiga blandningen) till 90,3 vikts-% alkohol, motsvarande 92,5—93,5 vol.-%.

[1] LORD RAYLEIGH, On the Distillation of Binary Mixtures. Philos. Mag. and Journal of Sciences. Ser. 6, vol. 4, n:r 23 (nov. 1902).

Självfva destillationsresultatet torde sålunda icke kunna sägas vara nämnvärdt bättre, än hvad som bör kunna erhållas med författarens kombinerade apparat, åtminstone om denna göres af något större dimensioner än de i det föregående uppgifna. Dessutom torde böra beaktas, att LORD RAYLEIGHS apparat genom de två baden, som under destillationen måste hållas vid konstanta temperaturer, är väsentligt mera komplicerad. Till ersättning medgifver den dock, såsom redan påpekats, destillationens drifvande fullt kontinuerligt under obegränsad tid, hvilket ju kan vara en fördel vid bearbetning af mycket stora substansmängder.

På grund af de å sid. 44 och 58 utvecklade synpunkterna synes det mycket antagligt, att LORD RAYLEIGHS apparat, såvidt det är fråga om destillation af måttligt svårflyktiga vätskor, skall kunna afsevärdt förenklas genom utelämnande af badet omkring den öfre (deflegmator-) spiralen resp. genom deflegmatorns utbytande mot författarens kombinerade apparat.

Ultuna, Uppsala i dec. 1902.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

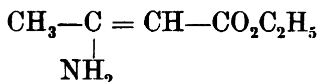
ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Über das Verhalten des β-Aminocrotonsäureesters

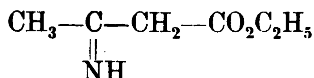
von HANS EULER.

Mitgetheilt am 11 Februar 1903 von *P. T. Cleve.*

Die bekannte charakteristische Fähigkeit der aromatischen Amine, mit salpetriger Säure Diazoniumsalze zu bilden, wurde in einer früheren Arbeit[1] auf die Atomgruppierung $= C—NH_2$ zurückgeführt. Eine solche Atomgruppierung zeigt der Aminocrotonsäureester:



welcher deshalb einer wiederholten Untersuchung unterworfen wurde. Für diesen Körper kommen 2 Konstitutionsformeln in Betracht, nämlich ausser der obigen Formulierung als *Aminocrotonsäureester* die Formulierung als *Iminobuttersäureester:*



Schon in den meisten früheren Untersuchungen entschieden sich die Verfasser zu gunsten der Aminformel, nämlich COLLIE,[2] da eine entsprechende Nitrosoverbindung nicht erhalten werden konnte, CONRAD und EPPSTEIN[3] da Dialkylderivate des Acetessigesters nicht mehr mit Ammoniak reagierten, KNOEVENAGEL[4] und EMERY[5] auf Grund der Versuche von O.

[1] Öfversigt. Vet.-Akad. Förh. 4, 1902.
[2] Ann. 226, 294.
[3] Ber. 20, 3052.
[4] Ber. 32, 853.
[5] Ann. 260, 143.

KUCKERT,[1] welcher fand, dass noch sekundäre Amine, Dialkylamine mit Acetessigester reagierten.

Das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung wird ferner dadurch bewiesen, dass, wie ich gefunden habe, Permanganat in neutraler Lösung in der Kälte sofort durch den Aminoester reduciert wird. Der Ester verhält sich in dieser Hinsicht z. B. dem Allylamin ganz analog.

Der besprochene Körper tritt in 2 verschiedenen Krystallformen auf, welche verschiedene Schmelzpunkte zeigen, nämlich 20° und 32°. Diese entsprechen aber nicht etwa den beiden erwähnten chemisch möglichen Isomeren, sondern stellen nach den Untersuchungen von BEHREND, MEYER und BUCHHOLZ,[2] sowie von KNOEVENAGEL[3] physikalisch Isomere und zwar des Aminoesters vor. Richtiger ist wohl die Annahme, dass eine sterische (cis-trans) Isomerie vorliegt.

Bei der folgenden Untersuchung wurde der Aminoester immer nach PRECHT[4] durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Acetessigester dargestellt, und demgemäss (vergl. BEHREND l. c.) immer in der niedrig schmelzenden Modifikation erhalten.

Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, kann die salpetrige Säure in wässriger Lösung auf die Aminogruppe des Esters weder unter Nitritbildung noch diazotierend einwirken, da die unmittelbare Reaktion in der Abspaltung der Aminogruppe besteht.

Es ergab sich dies aus der quantitativen Verfolgung:

1) Der Geschwindigkeit der Amoniakabspaltung aus dem Aminoester.

2) Des vollständigen Reaktionsverlaufs zwischen der salpetrigen Säure und dem gelösten Aminocrotonsäureester (= Acetessigester + NH_3).

I.

Die Zersetzung des Aminoesters in Acetessigester und Ammoniak ist schon von DUISBERG[5] und COLLIE beobachtet worden. Um aber zu erfahren, wie lange sich der Ester in saurer Lösung hält, wurden quantitative Versuche über die Geschwin-

[1] Ber. 18, 618.
[2] Ann. 314, 200.
[3] Ber. 32, 853.
[4] Ber. 11, 1194.
[5] Ann. 213, 171.

digkeit der Ammoniakabspaltung angestellt. Zu diesem Zwecke wurde eine Methode ausgearbeitet, Amminocrotonsäureester quantitativ in Gegenwart von Acetessigester zu bestimmen. Dieselbe gründet sich auf die von COLLIE konstatierte Thatsache, dass β-Aminocrotonsäureester viele Schwermetallsalze, wie z. B. $FeCl_3$ unter Ausscheidung von Metallhydroxyd fällt. Dabei wird Acetessigester frei, und giebt mit überschüssigem Salz die bekannte Violettfärbung. Es wurde nun gefunden, dass aller Aminoester sich mit $FeCl_3$ umsetzt, bevor das violett gefärbte lösliche Eisensalz des Acetessigesters entsteht, und Kontrollanalysen zeigten, dass der Punkt, an welchem die Auflösung des flockigen Eisenhydroxyds unter Bildung des Acetessigestersalzes beginnt, bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen ziemlich scharf festgestellt werden kann. Solange noch Aminoester vorhanden ist, scheidet sich bei energischem Umrühren Eisenhydroxyd aus der farblosen Lösung flockig ab; sobald aber die Bildung des Acetessigestersalzes beginnt, verschwinden die Flocken, und die Lösung wird colloidal trübe und zugleich gefärbt.

Man verfährt also in folgender Weise: Die zu untersuchende Lösung wird mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt titriert (c:a 1 norm. Lösung eignet sich am besten), bis die zuerst entstehende flockige Fällung in der beschriebenen Weise in die colloidale Lösung übergeht. Die verbrauchte Eisenmenge ist æquivalent mit dem aus dem Aminoester freigemachten Ammoniak. Mit diesem Verfahren wurden folgende Resultate erhalten:

1) Eine $^1/_{10}$ norm. wässrige Lösung des Aminoesters wird in Gegenwart einer æquivalenten Menge Salzsäure in weniger als 5 Minuten vollkommen in Ammoniak und Acetessigester gespalten.

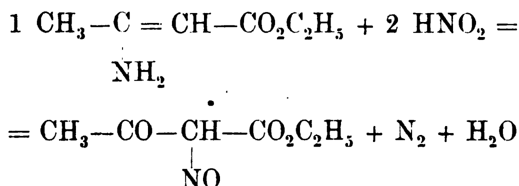
2) Wird eine $^1/_{10}$ normale Lösung von Aminoester (ohne Zusatz von Salzsäure) sich selbst überlassen, so ist bei 18° in etwa 60 Stunden die Hälfte der Estermenge zersetzt.[1]

3) War die $^1/_{10}$ norm. Aminoesterlösung $^1/_{100}$ norm. in Bezug auf zugesetzte Schwefelsäure, so wurde die der Säuremenge entsprechende Estermenge augenblicklich zersetzt, hierauf trat die früher für wässrige Lösung gefundene Geschwindigkeit ein.

[1] Die Versuche wurden so ausgeführt, dass der nicht zersetze Ester nach Ausäthern und Abdestillieren des Äthers titriert wurde.

Hieraus muss wohl geschlossen werden, dass salpetrige Säure den Aminocrotonsäureester augenblicklich in Acetessigester und Ammoniak spaltet. Die weitere Einwirkung der salpetrigen Säure geschieht also auf Acetessigester.

Die Reaktion zwischen dem Aminocrotonsäureester und salpetriger Säure ist von COLLIE untersucht worden, welcher dieselbe in folgender Weise[1] formuliert:



$$1\ CH_3-\underset{NH_2}{C}=CH-CO_2C_2H_5 + 2\ HNO_2 =$$

$$= CH_3-CO-\underset{NO}{CH}-CO_2C_2H_5 + N_2 + H_2O$$

Diese Formulierung bestätigt sich indessen nicht.

COLLIE verwendete zu seinen Versuchen æquivalente Mengen, wie aus seinen eigenen Angaben der Mengenverhältnisse hervorgeht, und zweitens tritt N_2, wenn es überhaupt entsteht, bei der besprochenen Reaktion nur in sehr kleinen und wechselnden Mengen auf, und muss durch eine unbedeutende Nebenreaktion veranlasst sein. Nach COLLIE reagiert die Lösung nach der Umzetzung sauer, eine Beobachtung welche ich nicht bestätigen kann.

Ich habe die Reaktion der salpetrigen Säure mit Acetessigester einer erneuten Untersuchung unterworfen und zwar mit wechselnden Mengen der beiden Körper. Sämtliche Versuche sind bei Zimmertemperatur ausgeführt.

I. 1 Mol. Aminoester + 1 Mol. Natriumnitrit + 1/2 Mol. H_2SO_4 in 1/10 norm. Lösung.

In obigen Verhältnissen wurden die Lösungen von Aminoester und Natriumnitrit gemischt und dann die verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Es trat dabei eine nach wenigen Minuten vorübergehende Rotfärbung auf. Gasentwicklung trat nicht ein. Nach einer Stunde zeigte sich die Reaktion bereits beendigt, indem eine Probe der schwach alkalischen Lösung, direkt mit Äther ausgeschüttelt, die der Hälfte des angewandten Aminocrotonsäureester entsprechende Menge

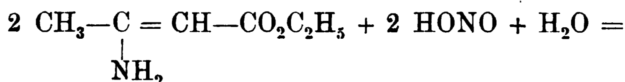
[1] Ann. 226, 309.

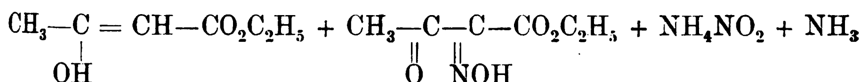
Acetessigester hinterliess.[1] Hierauf wurde die Lösung genau mit Salzsäure neutralisiert, wieder extrahiert und eine der vorher gefundenen Menge Acetessigester æquivalente Menge Isonitrosoacetessigester erhalten.

Aus 1,2 g. Aminocrotonsäureester:
Erhalten: 0,6 g. Acetessigester; 0,7 g. Isonitrosoacetessigester.
Berechnet: 0,6 g. » 0,74 g. »

In der ursprünglichen Lösung wurde Ammoniumnitrit nachgewiesen. Genau dieselben Resultate wurden mit einer nach 3 Tagen entnommenen Probe erhalten.

Die gefundenen Resultate entsprechen quantitativ folgender Reaktionsgleichung:





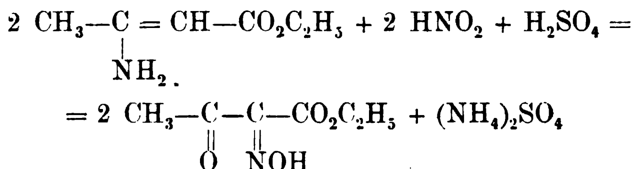
D. h. der Aminoester wird zuerst vollständig in Acetessigester verwandelt, welch letzterer zur Hälfte nitrosiert wird, während die zweite Hälfte der salpetrigen Säure mit dem freigewordenen Ammoniak gesättigt wird. Der Überschuss an Ammoniak macht die Lösung schwach alkalisch.

II. 1 Mol. Aminoester + 1 Mol. Natriumnitrit + 1 Mol. H_2SO_4 in 1/10 norm. Lösung.

Ester und Nitrit wurden wie im vorigen Versuch gemischt und die Säure dann zugesetzt. Die wie vorher anfangs eintretende Rotfärbung verschwand schnell beim Zusatz der zweiten Hälfte der Säure. Gasentwicklung trat nur bei energischem Schütteln und nur in zu vernachlässigender Menge ein (15 cc N_2 auf 6,5 g. Aminoester). Die Lösung zeigte nach zwei Stunden neutrale Reaktion und enthielt Nitrit. Durch direktes Ausschütteln mit Äther wurde eine mit dem ursprünglichen Aminoester æquivalente Menge Isonitrosoacetessigester erhalten.

[1] Der Acetessigester wurde als frei von Aminoester erkannt. Der Isonitrosoester geht natürlich aus alkalischer Lösung nicht in den Äther.

Aus 1,2 g. Aminocrotonsäureester:
Erhalten: 1,45 g. Isonitrosoacetessigester.
Berechnet: 1,47 g. »
(Mit der Zeit wurde die Lösung schwach sauer.)
Es ergiebt sich also folgende Formel:



$$2\ CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}} = CH—CO_2C_2H_5 + 2\ HNO_2 + H_2SO_4 =$$

$$= 2\ CH_3—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}—CO_2C_2H_5 + (NH_4)_2SO_4$$

D. h. der gesamme Aminoester wird in Isonitrosoacetessigester übergeführt.

III. 1 Mol. Aminoester + 2 Mol. Natriumnitrit + 1 Mol. H_2SO_4 in $^1/_{10}$ norm. Lösung.

Auch hier trat beim Zusatz der Schwefelsäure die oben erwähnte Rotfärbung, dagegen, auch als der Versuch bei 40° wiederholt wurde, keine Stickstoffentwicklung ein.

Da nach den vorstehenden Resultaten die salpetrige Säure in wässriger Lösung nicht zur Einwirkung auf die Gruppe $R_2C = \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}R$ des Aminocrotonsäureesters gebracht werden kann, wurde das Verhalten dieses Aminoesters gegen Amylnitrit in absolut ätherischer Lösung studiert.

Bei dieser eben in Angriff genommen Untersuchung ergab sich das auffallende Resultat, dass aus der genannten Lösung schon bei mässiger Wärme glatt und fast augenblichlich eine in Äther unlösliche, in Wasser lösliche neutrale Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 170° ausfällt, welche nach den bisherigen Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_3H_6N_2O_2$ besitzt und also unter Spaltung der Kohlenstoffkette entstanden ist.

Struktur und Derivate der neuen Verbindung sind zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht worden.

Stockholms Högskola, Februar 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Zur Kenntnis der aliphatischen Amine.

Von HANS EULER.

Mitgetheilt am 11. März 1903 von *P. T. Cleve.*

In einer früheren Arbeit[1] wurde mitgeteilt, dass salpetrige Säure mit Vinylamin nach Art der aromatischen Amine unter lebhafter Stickstoffentwicklung reagiert. Diese Thatsache schien mit den Ergebnissen von W. MARCKWALD[2] im Widerspruch zu stehen, da MARCKWALD starke Beweise dafür beigebracht hat, dass die Base als Äthylenimin formuliert werden muss. MARCKWALD hat nämlich gefunden, dass GABRIEL's Vinylamin Permanganat in der Kälte nicht reduciert, während dies mit Neurin der Fall ist. Ich kann diese Beobachtung bestätigen; nachdem ich mich überzeugt habe, dass sowohl Allylamin wie β-Aminocrotonsäureester Permanganat augenblicklich zersetzen (1 Mol. Allylamin entfärbt augenblicklich mehr als 1 Mol. Permanganat) scheint mir die Annahme einer Kohlenstoffdoppelbindung nicht mehr haltbar zu sein, und es liegt dann kein Grund vor, die Konstitution der Base als Äthylenimin zu bezweifeln.

Es war deshalb von Interesse diesen scheinbaren Widerspruch durch eine eingehendere Untersuchung des anfangs erwähnten Reaktionsverlaufs zu heben, und ich teile im folgenden die diesbezüglichen Ergebnisse mit, zugleich mit den allgemeinen Schlüssen, welche daraus gefolgert werden können. Da der Reaktionsverlauf je nach den relativen Mengen von

[1] Öfv. K. Vet.-Akad., Stockholm 1902, N:r 4.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2036 und 34, 3544.



Base und salpetriger Säure ein ganz verschiedener ist, wurde zum besseren Vergleich zuerst das Verhalten eines bekannten primären Amines klargelegt.

I. Methylamin und salpetrige Säure.

1. 1 Mol. Methylamin + 1 Mol. salpetrige Säure.

Neutralisiert man 1 Mol. Methylamin mit 1 Mol. salpetrige Säure, so erhält man eine Lösung, welche ohne Gas zu entwickeln gekocht und konzentriert werden kann. Über Schwefelsäure wird schliesslich wasserfreies Methylaminnitrit in Form farbloser, wohl ausgebildeter, äusserst zerfliesslicher Krystalle erhalten.

2. 1 Mol. Methylaminnitrit + 1 Mol. salpetrige Säure.[1]

Versetzt man 1 Mol. Methylamin in wässriger Lösung mit 2 Mol. salpetriger Säure,[2] so entwickelt die Lösung bei 40° ein Gemisch von N_2 und NO, und zwar wurde auf ein Mol. Methylaminnitrit 1 Mol. N_2 und $^2/_3$ Mol. NO erhalten.

3. 1 Aequ. Methylaminsulfat + 1 Mol. salpetrige Säure.[1]

Die Reaktion verläuft mit einer bedeutend geringeren Geschwindigkeit als die vorige, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, und führt im wesentlichen zu den Reaktionsprodukten N_2, CH_3OH und HCl.

Die Beobachtung des Reaktionsverlaufs wird dadurch gestört, dass in der zur Reaktion erforderlichen Zeit die salpetrige Säure selbst zum Teil sich zersetzt.

II. Äthylenimin und salpetrige Säure.

Die Darstellung des Imins geschah nach dem GABLIEL'-schen Verfahren aus Bromäthylphtalimid. Die überdestillierte

---

[1] Siehe experimenteller Teil, Seite 73.

[2] Die salpetrige Säure wurde aus Baryumnitrit und Schwefelsäure dargestellt, das gebildete Baryumsulfat wurde nicht abfiltriert.

Base wurde stets in Wasser aufgenommen, und der Gehalt der Lösung durch Titrieren einer Probe mit 1n Salzsäure ermittelt.

1. 1 Mol. Imin + 1 Mol. salpetrige Säure.

Ebensowenig wie beim Methylaminnitrit trat Gasentwicklung ein. Die Mischung färbte sich in der Kälte vorübergehend citronengelb. Eine Nitrosoverbindung konnte indessen nicht isoliert werden. Exp. Teil p. 74.

2. 1 Mol. Iminnitrit + 1 Mol. salpetrige Säure.

(1 Mol. Imin + 2 Mol. salpetrige Säure.)

Wie beim Methylamin reagieren die beiden Körper unter Entwicklung von N_2 und NO, hier jedoch im Verhältnis 2 : 1. Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung, welche sich einer unimolekularen Reaktionsformel gut anschliesst, ist hier viel grösser, als beim Methylamin.

Ein Überschuss von Natriumnitrit ändert an dem Verlauf der Reaktion nichts.

3. 1 Mol. (Äquivalent) Iminsulfat + 1 Mol. salpetrige Säure.

Auch hier tritt Gasentwicklung ein, obwohl langsamer als in den obigen Fällen, aber immerhin sehr viel schneller als der Zersetzung einer reinen Lösung von salpetriger Säure von entsprechender Konzentration entspricht. Das Gasgemisch war relativ reicher an NO (50 % NO, 50 % N_2), welchem jedoch etwas N_2O beigemengt gewesen zu sein schien.

Was die Zersetzung von verdünnten Lösungen der salpetrigen Säure allein angeht, so erfolgt dieselbe wie bekannt nach der Gleichung



$$3HONO = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Geschwindigkeit und Menge der entwickelten Gase sind jedoch in hohem Grade von der Konzentration der Lösung abhängig, wie im experimentellen Teil gezeigt wird.

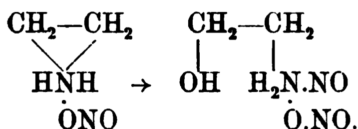
III. Theoretisches.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Äthylenimin und Methylamin, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit, (mit Äthylenimin viel schneller) so doch im wesentlichen gleich verläuft. Weiter folgt das wesentliche Resultat, dass Äthylenimin *nicht* in der Art der *sekundären* Amine, also *nicht als solches* mit der salpetrigen Säure reagiert.

Aus den erhaltenen quantitativen Resultaten ergiebt sich also folgendes:

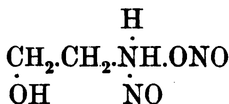
1. 1 Mol. salpetrige Säure verbindet sich mit 1 Mol. der Base unter Nitritbildung.

2. Was die Einwirkung von 1 Mol. salpetrige Säure auf 1 Mol. Iminnitrit betrifft, so kann man sich folgende specielle Vorstellung machen: Entweder ist im Nitrit der Äthyleniminring noch nicht gesprengt, und dann addiert sich HONO unter Spaltung des Ringes:

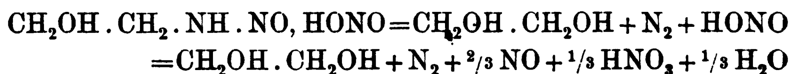


Oder die salpetrige Säure reagiert mit dem schon gebildeten Oxyäthylaminnitrit unter Wasseraustritt. Im letzten Falle ist die Analogie mit der entsprechenden Reaktion des Methylamins vollständig.

Was nun auch eintritt, so entsteht ein unbeständiges Molekül



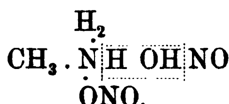
welches sich in $CH_2OH—CH_2OH$, N_2 und salpetrige Säure zersetzt nach der Gleichung:



$$CH_2OH . CH_2 . NH . NO, HONO = CH_2OH . CH_2OH + N_2 + HONO$$
$$= CH_2OH . CH_2OH + N_2 + {}^2/_3 NO + {}^1/_3 HNO_3 + {}^1/_3 H_2O$$

da die salpetrige Säure bei dieser Reaktion wahrscheinlich nicht als solche freigemacht wird, sondern im wesentlichen direkt ihre Spaltungsprodukte nach der Gleichung $3\,HONO = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$ liefert.

Dass hierbei die salpetrige Säure keine aussergewöhnliche Rolle spielt, geht aus den mit Methylamin gewonnenen Resultaten und folgender Überlegung hervor: Die Thatsache, dass reines Nitrit äusserst beständig ist, dass aber ein Überschuss an freier salpetriger Säure eine Gasentwicklung hervorruft, welche ausserordentlich viel schneller verläuft, als die Zersetzung der salpetrigen Säure selbst, wird verständlich, wenn man annimmt, dass aus dem Nitrit und der Säure unter Wasseraustritt folgendes Molekül entsteht:



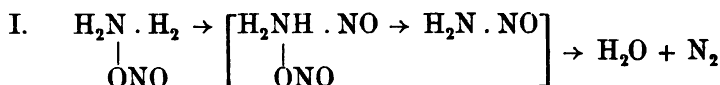
Erst hierdurch wird die Abspaltung von Stickstoff möglich, da eine direkte Bindung zwischen zwei Stickstoffatomen erfolgt ist. Da der basische Charakter des Amins durch Eintritt der NO-Gruppe verschwunden oder jedenfalls herabgesetzt worden ist, so tritt die anfangs an das Amin gebundene salpetrige Säure aus dem Molekül aus.

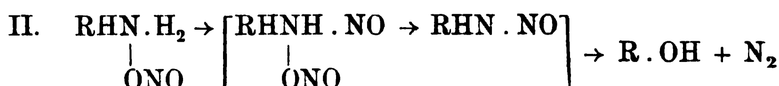
Auf Grund dieser Vorstellung können die Reaktionen zwischen Ammoniak sowohl als zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen und salpetriger Säure von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus erklärt werden.

Immer tritt zuerst ein Wasserstoffatom des Nitrits gegen NO aus, wodurch N an N gebunden wird. Die so gebildete Nitrosoverbindung spaltet sogleich salpetrige Säure ab und zeigt dann ein je nach ihren Zersetzungsmöglichkeiten verschiedenens Verhalten.

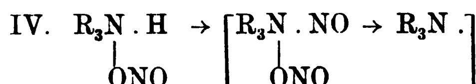
Liegt das Nitrit von NH_3 oder einem primären Amine vor, so kann das Molekül in Hydroxylverbindungen (Wasser bzw. Alkohol) und Stickstoff zerfallen. Wird von einem sekundären Amin ausgegangen, so enthält die Nitrosoverbindung keinen Wasserstoff mehr am Stickstoff und ist beständig. Wird schliesslich auch bei tertiären Aminen die Bildung einer Nitrosoverbindung angenommen, so muss doch diese gleich wieder zerstört werden, da nur N_2O_3, aber nicht mehr

HONO abgespaltet werden kann. Folgende Formeln mögen das Gesagte erläutern:









Als ein weiterer Beweis kann das von K. ARNDT[1] eingehend studierte Verhalten des Ammoniumnitrits angesehen werden. Wie nämlich in der erwähnten Arbeit gezeigt wurde, geht die Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser in der Wärme so vor sich, dass ein Teil des Ammoniumnitrits hydrolysiert wird, und die dadurch freigemachte salpetrige Säure mit dem Salz reagiert. Auch die experimentellen Ergebnisse von A. A. BLANCHARD[2] stehen mit der oben gegebenen Darstellung im Einklang.

Experimenteller Teil.

Alle Versuche wurden bei 40° ausgeführt. Die Lösung befand sich in Jenaerkölbchen von dem jeweils angegebenen Volumen. Die Kölbchen standen durch kurze Kapillarröhren in Verbindung mit einem mit konz. Kalilauge gefüllten Nitrometer gewöhnlicher Konstruktion, durch dessen untere Röhre das Gas eintrat. Die Menge des entwickelten im Gasgemisch enthaltenen NO wurde durch Absorption des letzteren vermittels Ferrosulfatlösung ermittelt. Das so von NO befreite Gas wurde im Eudiometer einer kräftigen Funkenstrecke ausgesetzt um die Anwesenheit von N_2O zu prüfen. In einigen Fällen wurde das Gas zuerst mit Wasserstoff gemischt, eine Methode welche bekanntlich noch sicherere Resultate liefert.

[1] Zeitschr. phys. Chem. 39. 64. 1901.
[2] Zeitschr. phys. Chem. 41, 681, 1902.

1. 1 Mol. Methylaminnitrit + 1 Mol. HONO.

a. In 1/20 norm. Lösung. 50 cc 1/10 n. Methylaminlösung mit 1,2 g $Ba(NO_2)_2$ vermischt, gaben nach Zusatz von 10 cc 1n $\frac{H_2SO_4}{2}$ und Verdünnung der Lösung auf 100 cc folgende Gasentwicklung. Tab. 1 a.

b. Dieselben Mengen wurden in doppelt verdünnter Lösung untersucht: Tab. 1 b.

Tab. 1 a.

1/20 norm. Lösung.

Nach Entwicklung und Entfernung von 14 cc ist die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Minuten	cc
0	0
25	24
50	42
100	61
150	74
200	84
250	92
300	97
350	101,5
400	105
∞	135

Von 32 cc einer Probe des Gasgemisches wurden 11 cc von $FeSO_4$ absorbiert.

Tab. 1 b.

1/40 norm. Lösung.

Nach Entwicklung und Entfernung von 17,5 cc ist die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Minuten	cc
0	0
25	6,5
50	13
100	24
150	33
200	41,5
250	48
300	54
350	59
400	64
∞	135

Von 30 cc einer Probe des Gasgemisches wurden 11,5 cc von $FeSO_4$ absorbiert.

---

2. 1 Aequ. Methylaminsulfat + 1 Mol. HONO.

50 cc 1/10 n Methylaminlösung und 0,59 g $Ba(NO_2)_2$ wurden mit 10 cc 1n $H_2SO_4/2$ versetzt. Nach Verdünnung der Lösung auf 200 cc wurde folgende Gasentwicklung beobachtet: Tab. 2.

Tab. 2.

$^1/_{20}$ norm. Lösung.

Nach Entwicklung und Entfernung von 5 cc wurde die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Stunden	cc
3	7,5
25	30
50	40

3. 1 Mol. Äthylenimin + 1 Mol. HONO (= 1 Mol. Äthyleniminnitrit).

0,036 g Mol. Äthylenimin mischte man mit einer Lösung salpetriger Säure, bereitet aus 4,14 g $Ba(NO_2)_2$ = 0,036 g Mol. und 36 cc 1 norm. $\frac{H_2SO_4}{2}$. Bei 40° trat keine Gasentwicklung ein. Die beim Mischen vorübergehend gelb gefärbte Lösung wurde ausgeäthert. Ein Rückstand der Ätherlösung wurde nicht gefunden. Hierauf wurde die wässrige Lösung mit Wasserdampf erhitzt. Nach kurzer Zeit schäumte die Lösung auf und färbte sich plötzlich rotbraun. Eine Nitrosoverbindung konnte aber ebonsowenig wie vorher mit Sicherkeit nachgewiesen werden. Da beim Einengen der rotbraunen Lösung auf dem Wasserbad sich Neigung zur Verharzung zeigte, wurde dieselbe nach Entfärbung durch Tierkohle im Vakuum über Kali koncentriert. Bei Syrupkonsistenz tritt auch hier unter Gasentwicklung und Braunfärbung spontane Zersetzung ein. Es ist wahrscheinlich, dass hierbei Glykol aus schon vorhandenem Oxyäthylaminnitrit gebildet wird; indessen konnte dasselbe aus dem geringen und schwer zu bearbeitenden Material nicht isoliert werden.

4. 1 Mol. Äthyleniminnitrit + 1 Mol. HONO.

50 cc $^1/_5$ norm. Äthylenimin, 20 cc normal $NaNO_2$, 20 cc 1 norm. $H_2SO_4/2$ in 250 cc gelöst: Tab. 3 a.

Die doppelten Mengen in 400 cc: Tab. 3 b.

Tab. 3 a.

$^1/_{25}$ norm. Lösung.

Nach Entwicklung und Entfernung von 70 cc ist die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Minuten	x cc	$a-x$	K
10	67	213	118
15	86	194	106
20	104	176	101
25	123	157	100
30	135	145	95
35	150	130	95
∞	280		

Tab. 3 b.

$^1/_{20}$ norm. Lösung.

Nach Entwicklung und Entfernung von 75 cc ist die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Minuten	x cc	$a-x$	K
5	67	558	100
10	132	488	103
15	192	428	106
20	250	370	112
25	300	320	115
30	341	279	115
35	379	241	117
40	408	216	114
45	431	189	115
50	454	166	114
60	492	128	114
70	521	99	114
∞	620		

Etwa $^1/_3$ des Gasgemisches wurde von $FeSO_4$ absorbiert. Also $^2/_3$ N_2, $^1/_3$ NO.

In den obigen Tabellen Nr 3 a und 3 b ist der Versuch gemacht, die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Konstante auszudrücken. In der ersten Reihe ist die Reaktionszeit tabelliert, in der zweiten Reihe die in dieser Zeit entwickelte Gasmenge x in Kubikcentimetern, in der dritten Reihe die noch aus der Lösung entwickelbare Gasmenge (Differenz des Grenzwertes a und der bereits entwickelten Gasmenge x, in der vierten Reihe die Konstante K, berechnet für die Formel monomolekularer Reaktionen: $K = \frac{1}{t} ln \frac{a}{a-x}$. (Die Konstante ist mit dekadischen Logarithmen berechnet.)

Dieser Berechnung liegt die Annahme zu Grund, dass der Verlauf der Reaktion durch die entwickelte Gasmenge angezeigt wird. Nach der im theoretischen Teil ausgesprochenen Ansicht über den Mechanismus der Reaktion ist diese Annahme gerechtfertigt. Da sich ausserdem das Verhältnis der beiden Gase N_2 und NO — die Lösungen wurden nie geschüttelt — während

der ganzen Reaktion konstant zeigte und beide Gase eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser besitzen, so dürfte sich in dieser Weise die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen lassen. Tab. 3 a zeigt denn auch eine angenäherte, Tab. 3 b eine recht gute Konstanz der *K*-Werte.

5. 1 Aequ. Äthyleniminsulfat + 1 Mol. HONO.

10 cc normal Äthyleniminlösung, 10 cc 1n. $NaNO_2$ + + 20 cc 1n. $H_2SO_4/2$ in 100 cc ($^1/_{10}$ n. Lösung). Im Verlauf von 150 Minuten wurden 85 cc Gas entwickelt. Die Analyse derselben ergab 50 % NO, dem Rest schien etwas N_2O beigemengt gewesen zu sein. Hierauf wurde der Versuch abgebrochen, die Totalmenge des entwickelten Gases wurde also nicht bestimmt.

6. Lösungen der salpetrigen Säure.

1,17 g $Ba(NO_2)_2$ gelöst und mit 10 cc 1n. $H_2SO_4/2$ versetzt in 200 cc ($^1/_{20}$ n. Lösung): Tab. 4 a.

Dieselben Mengen in 100 cc: Tab. 4 b.

Die halben Mengen in 200 cc: Tab. 4 c.

Tab. 4 b.

Nach Entfernung von 5 cc wurde die Aufzeichnung begonnen.

Minuten	cc
25	20
50	35
100	56
200	76

Tab. 4 c.

Nach Entfernung von 5 cc wurde die Aufzeichnung begonnen.

Stunden	cc
2	6
3	8
5	11
10	13
25	20

Tab. 4 a.

Nach Entwicklung und Entfernung von 4 cc wurde die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Stunden	cc
2	14
3	19
20	62,6
25	67,5
50	78,4
75	80,8

Das entwickelte Gas bestand aus NO, dem stets einige Prozente (3—5 %) Stickstoff beigemischt waren.

Stockholms Högskola, März 1903.

Tryckt den 7 maj 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Über Ammoniak und Metallammoniakbasen I.

von HANS EULER.

Mitgetheilt den 11. März 1903 durch *S. Arrhenius*.

I.

Die Konstitution des gelösten Ammoniaks ist in letzter Zeit Gegenstand zahlreicher Studien gewesen. Unter den Hypothesen, welche den Übergang von 3-wertigem in 5-wertigen Stickstoff behandeln, mögen hier diejenige von WERNER[1] genannt werden, in welcher dieser Autor seine bekannten Anschauungen über Haupt- und Nebenvalenzen einführt, ferner diejenige von HANTZSCH[2] in welcher die Annahme der Hydratation der Ionen zur Erklärung herangezogen wird, die Hypothese von L. SPIEGEL[3] der durch Elektronen bewirkten »Neutralaffinitäten», und die Ansichten von W. HINRICHSEN.[4]

Keine dieser Arbeiten, so viel richtiges sie auch enthalten mögen, macht Anspruch, das Problem irgendwie quantitativ behandeln zu können, und es ist kaum abzusehen in welcher Weise aus denselben quantitative Resultate entwickelt werden können. Ferner aber setzen diese Darstellungen die Annahme von — keineswegs sicheren — Hülfshypothesen voraus.

Diese Arbeiten, sowie die Untersuchung von C. FRENZEL[5] sollen später besprochen werden.

[1] Vergl. besonders Liebigs Ann. 322. 261, 1902.
[2] Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 258. 1900.
[3] Zeitschr. anorg. Chem. 29, 365. 1902.
[4] Zeitschr. phys. Chem. 39, 304. 1902.
[5] Zeitschr. anorg. Chem. 32, 319. 1902.

Die folgende, schon früher[1] für einen anderen Fall gegebene Entwicklung ist von solchen Voraussetzungen frei und stützt sich nur auf die Grundsätze der modernen Lösungstheorie.

I.

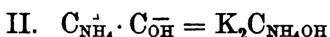
Bekanntlich zeigen die Ammoniumsalze in chemischer, physikalischer und krystallograpischer Hinsicht eine auffallende Analogie mit den Alkali- besonders den Kaliumsalzen. Das Radikal bezw. Ion NH_4 zeigt chemisch in jeder Hinsicht[2]) den Charakter der Alkalimetalle, was zahlenmässig durch die Grösse seiner Haftintensität zum Ausdruck kommt.

Nachdem nun die Alkalien zu den stärksten Elektrolyten gehören, wäre auch für wässrige Ammoniaklösungen eine Dissociation zu erwarten, welche etwa derjenigen einer gleich konzentrierten Kalilauge gleichkommt[3] (etwa 90 % in 0,1 norm. Lösung). Statt dessen erweist sich Ammoniak als eine ziemlich schwache Basis; nur etwa 1 % derselben ist (in 0,1 norm. Lösung) in die Ionen NH_4 und OH gespalten. In diesem Widerspruch zwischen dem stark positiven Charakter des Ammoniums und der schwachen Basicität des Ammoniaks[4] liegt das Problem, das so vielfach behandelt worden ist.

Für die hier auftretenden Gleichgewichte gelten zunächst folgende Beziehungen: (Es bedeutet C die Konzentration der betr. Molekülarten)



$$\text{I.} \quad C_{NH_3} = K C_{NH_4OH}$$



$$\text{II.} \quad C_{\overset{+}{NH_4}} \cdot C_{\overline{OH}} = K_2 C_{NH_4OH}$$

In einer gegebenen Ammoniaklösung ist die Totalkonzentration sowie die Konzentration der Ionen $\overline{OH}$ also auch der Ionen $\overset{+}{N}H_4$ bestimmbar. Macht man nun die naheliegende Annahme,

---

[1] Öfvers. Svenska Vet. Akad. Förh. 1900. Zeitschr. phys. Chem. 36, 405. 1901.

[2] Vergl. A. Coehn, Über Ammoniumamalgam, Zeitschr. anorg. Chem. 25, 430, 1900.

[3] Eine solche Annahme hat Arrhenius bereits in seiner Gradualabhandlung (Stockholm 1883) gemacht. Siehe daselbst II, 3.

[4] Methyl- Dimethyl- und Trimethylamin sind zwar weiter dissociiert, keine dieser Basen erreicht aber an Stärke die Alkalibasen; dies ist erst beim Tetramethylammoniumhydroxyd der Fall.

dass NH_4OH so weitgehend dissociiert ist, wie KOH, so ergeben sich die Konzentrationen sämmtlicher anwesenden Molekülarten. Für eine 0,1 norm. Lösung finden wir:

$$C_{\overline{OH}} = C_{\overset{+}{NH_4}} = 0{,}0015$$

Da nach den Angaben von Kohlrausch schon in einer 0,001 norm. KOH-Lösung die Dissociation eine vollständige ist, so ist unter der gemachten Voraussetzung die Konzentration von NH_4OH praktisch = O, jedenfalls $< 0{,}00001$

somit $$C_{NH_3} = 0{,}1 - 0{,}0015 = 0{,}0985$$

Für eine 1 norm. Ammoniaklösung ergeben sich unter der für diese Konzentration (freilich nur annähernd gültigen) Voraussetzung $\alpha = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_\infty}$ (wo α den Dissociationsgrad, Λ das Leitvermögen angiebt) folgende Konzentrationen der einzelnen Molekülarten:

$$C_{\overline{OH}} = C_{\overset{+}{NH_4}} = 0{,}04$$

$$C_{NH_3} = 1 - 0{,}04 = 0{,}96.$$

Es frägt sich nun, wodurch das nach (I) zu ermittelnde Gleichgewicht zwischen NH_3 und NH_4OH, also zwischen 3-wertigem und 5-wertigem Stickstoff bedingt ist.

Diese Frage lässt sich folgendermassen beantworten:

Ammoniumhydroxyd spaltet ausser OH-Ionen in zwar sehr geringem aber natürlich ganz bestimmtem Grad auch H-Ionen ab. Für diese gleichzeitige Dissociation existiert ein oberer Grenzwert: Wenn nämlich das Produkt der beiden aus dem Ammoniumhydroxyd abgespaltenen Ionen bei 25° den Wert $1{,}2 \cdot 10^{-14}$ erreicht hat, müssen die übrigen zu Wasser zusammentreten, und die der gebildeten Wassermenge entsprechende Menge Ammoniak muss von NH_4OH in NH_3 also der entsprechende Stickstoff von 5-wertigem in 3-wertigen Zustand übergehen.

Ist also ausserdem die Konzentration der H-Ionen welche von NH_4 abgespalten werden, bekannt, so lässt sich das Gleichgewicht (I) berechnen in der Art wie sich die Konstante der Hydrolyse eines Salzes aus den Dissociationskonstanten der beteiligten Stoffe berechnen lässt[1].

---

[1] Ganz analog ist natürlich das Gleichgewicht $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$ zu behandeln.

Nimmt man nun an, dass primär das Ammoniumhydroxyd dem Kaliumhydroxyd auch an Stärke analog ist, so wäre in einer 1n. Lösung die Konzentration der OH-Ionen = 0,78. Wenn nicht Wasserbildung eintreten soll, darf also die Konzentration der H-Ionen nicht über den Wert $\frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{0,78} =$ $= 1,54 \cdot 10^{-14}$ wachsen. Ist umgekehrt die Abspaltung von H-Ionen aus dem Ammoniumhydroxyd eine stärkere, so erfolgt Übergang in NH_3. Da nun nach obiger Berechnung[1] in einer 1 norm. Ammoniaklösung die Konzentration der Hydroxylionen 0,04 beträgt, so ist der Maximalwert der in dieser Lösung möglichen H-Ionen $3 \cdot 10^{-13}$.

Das Gleichgewicht $NH_3 \rightleftarrows NH_4(OH)$ ist offenbar ein Specialfall des allgemein zwischen Anhydrid und Hydrat gültigen. Ich habe die dasselbe bestimmenden Gleichungen bereits vor über 2 Jahren[2] für den Fall Essigsäureanhydrid $\rightleftarrows$ Essigsäure (in verdünnter Lösung) aufgestellt.

Aus der Annahme dass neben der elektrolytischen Dissociation der Essigsäure

$$C_{CH_3COO} \cdot C_H = K_{2\,Essigsäure} \quad (1)$$

auch noch, wenn auch in äusserst geringem Grad die andere auftritt:

$$C_{CH_3CO} \cdot C_{OH} = K_2' \, C_{Essigsäure} \quad (2)$$

ergab sich (durch Multiplikation der beiden Gleichungen)

$$C_{CH_3COO} \cdot C_{CH_3CO} \cdot C_H \cdot C_{OH} = K_2 \, K_2{}^1 \, C^2_{Essigsäure}.$$

Ferner giebt

$$C_{Anhydrid} = C^2_{Essigsäure} \, k \quad (3)$$

---

[1] Das Gesagte kann auch in folgender Weise dargestellt werden:
Jedes Molekül besitzt in Bezug auf jedes seiner Atome einen Dissociationsdruck. Wie viele Ionen in einem bestimmten Lösungsmittel zufolge dieses Dissociationsdruckes abdissociirt werden, hängt erstens von den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels, zweitens aber auch, nach dem Massenwirkungsgesetz, von den Ionen des Lösungsmittels ab. Dieser Dissociationsdruck ist durch den osmotischen Druck (Konzentration) der Ionen zu messen, welcher mit ihm im Gleichgewicht steht oder stehen würde. Übersteigt z. B. beim Ammoniumhydroxyd das Produkt der so gemessenen Ionenkonzentrationen $[\overline{OH}]\,[\overset{+}{H}]$ das Ionenprodukt des Wassers, so tritt Abspaltung des Wassers und Übergang von NH_4OH in NH_3 ein.

[2] Öfversigt Svenska Vet. Akad. 1900, n:r 9 und Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 405. 1901. Diese Ableitung scheint Frenzel (Zeitschr. anorg. Chem. 32, 319, 1902) übersehen zu haben.



woraus

$$C_{\text{Anhydrid}} = C_{CH_3COO} \cdot C_{CH_3CO} \cdot C_H \cdot C_{OH} \cdot \frac{1}{K_2 \cdot K_2'}$$

und da

$$C_H \cdot C_{HO} = K \qquad (4)$$

$$C_{\text{Anhydrid}} = C^2_{\text{Essigsäure}} \cdot \frac{K}{K_2 \cdot K_2'}$$

Oder nach (3)

$$k = \frac{K}{K_2 K_2'}$$

Das heisst: *Die Gleichgewichtskonstante des Anhydrids in verdünnter Lösung ergiebt sich aus der Dissociationskonstanten des Wassers und den Konstanten der H-Ionen und OH-Ionendissociation des Hydrats.*

Ganz dieselbe Rechnung, auf das *Ammoniak* angewandt, ergiebt:

Die Gleichgewichtskonstante k zwischen NH_3 und NH_4OH ist ebenfalls bestimmt durch die Gleichung

$$k = \frac{K_{\text{Wasser}}}{K_2 K_2'}$$

wenn mit K_2 und K_2' folgende Gleichgewichtskonstanten bezeichnet werden:

$$C_{\overset{+}{NH_4}} \cdot C_{\overset{-}{OH}} = K_2\, C_{NH_4OH}$$

und

$$C_{\overset{+-}{NH_3}} \cdot C_{\overset{+}{H}} = K_2'\, C_{\overset{+}{NH_4}}$$

Es liegt in der obigen Ausführung die Annahme, dass *ein Atom* (der Stickstoff selbst) gleichzeitig sowohl positive wie negative Ladungen aufnehmen kann. Die Annahme ist ja — wenn die Valenz als die Wirkung elektrischer Ladungen betrachtet wird — nichts anderes als der Ausdruck der Thatsache, dass mit einen Atom Stickstoff gleichzeitig 4 »positive» und ein »negatives» Atom eine stabile Verbindung bilden können.

Dass in *einem Molekül* in verschiedenen Radikalen zugleich H und OH abgespalten werden kann, ist ja schon von BREDIG[1] und WINKELBLECH[2] unter Aufstellung der diesbezüg-

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33, 1900.
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 546, 1901.

lichen Gleichgewichtsbedingungen gezeigt worden. WINKELBLECH hebt jedoch hervor, »dass die Verhältnisse in Bezug auf die Dissociation an Stickstoffgruppen besonders komplicierte sind; ist doch nicht einmal bekannt, was Ammoniak in wässriger Lösung eigentlich darstellt. Nach HANTZSCH und SEBALDT soll NH_4OH nur einen Teil des Lösungsgleichgewichtes ausmachen».

Bei Einführung obiger Annahmen scheint sich eine Komplikation nicht zu ergeben. Es könnte etwa eingewendet werden, dass die Abspaltung von H-Ionen aus dem Ammoniumhydroxyd hypothetisch ist. Indessen dürfte jetzt die Vorstellung, dass schon im undissociierten Molekül alle Atome geladen sind und gerade dadurch ihre Valenz bethätigen ziemlich allgemein angenommen sein. Die Fähigkeit in den Ionenzustand überzugehen muss somit allen Atomen und Radikalen zugeschrieben werden.

Direkt ist diese Ionenkonzentration wohl nicht bestimmbar. Indessen ist das Studium von Metallammoniakbasen begonnen worden, um hier zunächst einen Einblick in die Dissociationsverhältnisse der Metallatome zu gewinnen.

II.

Die gegebene Beschreibung des Valenzwechsels lässt sich ohne weiteres auf denjenigen Valenzwechsel übertragen, welchen zwei Kohlenstoffatome erleiden, wenn ihre Kohlenstoffbindung aus einer einfachen in eine doppelte übergeht. Dieser Fall soll an der Hand von besonderen Versuchen über das Gleichgewicht: Oxybernsteinsäure — Fumarsäure



$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH \rightleftarrows COOH \cdot CH = CH \cdot COOH$$

in einer künftigen Mitteilung näher besprochen werden.

Auch der dritte wichtige Fall von Valenzwechsel, der Übergang eines Oxydationsgrades in einen anderen, etwa Cu_2O in CuO ist in ähnlicher Weise zu behandeln.

Speciell für diesen Fall, aber auch hinsichtlich der vorhererwähnten möchte ich folgenden Gesichtspunkt hervorheben:

Während man, besonders seit van't Hoffs Untersuchungen über kondensierte Systeme, die Zusammensetzung sog. Mole-

kularverbindungen, wie z. B. krystallwasserhaltiger Salze als Funktion der Temperatur und des Drucks betrachtet, pflegt man, im Vertrauen auf das Gesetz von der Konstanz der Valenz die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung als eine Konstante anzusehen. Dies ist um so auffallender, als die Ausnahmen von diesem Gesetz geradezu zahllos sind und ganze Körperklassen sich in die heutige Valenzlehre überhaupt nicht einfügen lassen. Man hat deshalb vielfach die Zuflucht zu sekundären Valenzkräften genommen, welche indessen weniger durch deutliche Definition als durch verschiedene Namen charakterisiert sind.

Eine solche Unterscheidung von chemischer Verbindung und Molekularverbindung, von Valenz und Nebenvalenz, scheint nicht zum Ziel zu führen.

Hingegen erscheint es nach dem Stand unserer Kenntnisse, besonders über Gleichgewichte in homogenen und kondensierten Systemen als konsequent, *die Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen und Molekularverbindungen einheitlich als Funktion einer Valenzkraft* (wahrscheinlich elektrischer Natur) *ferner, wie van't Hoff es gethan hat, der Temperatur, des Druckes (und des Lösungsmittels) aufzufassen.*

Es muss dies in erster Linie dazu führen, die Stabilität der Verbindungen (bezw. ihre relativen Zersetzungsmöglichkeiten und Gleichgewichte unter wohl definierten äusseren Bedingungen) genauer zu fixieren; weiters zu einer Berücksichtigung derjenigen Verhältnisse unter welchen ein Körper entstanden ist. Es ist für die hier in Betracht kommenden Probleme in erster Linie wichtig zu erfahren, *unter welchen Bedingungen* ein Körper sich bildet oder zersetzt.

Dafür einige Beispiele:

Im Aethylalkohol ist der Kohlenstoff 4-wertig, im Aethylen 3-wertig (bezw. doppelt gebunden). Diese beiden Produkte betrachtet man (offenbar wegen der den Kohlenstoffverbindungen eigenen sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeiten) als stabile Verbindungen; man übersieht hierbei die Bildungsbedingungen wie Temperatur und Wasserdampfdruck unter welchen Alkohol und Aethylen in einander übergehen, also das wichtige Gebiet in welchen ein sich kontinuerlich verschiebendes Gleichgewicht zwischen 4-wertigen und 3-wertigen Kohlenstoff besteht. Im Übersehen dieses Gleichgewichts-

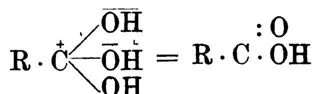
gebietes liegt der Grund für die gegenwärtig herrschende Auffassung der Valenz.[1])

»Zinn ist zwei- und vier-wertig.»

Die Fakta sind längst allgemein bekannt, welche zeigen dass sich zwei- oder vier-wertige Zinnverbindungen bilden, je nach dem Oxydationspotential der Lösung. Die das Oxydationspotential der Lösung bedingenden Sauerstoffionen setzen sich offenbar mit den den Zinnsalzen entsprechenden ins Gleichgewicht. Wir haben die vollständige Analogie zu den Gleichgewichtsverhältnissen bei krystallwasserhaltigen Salzen. Ist eine feste 4-wertige Zinnverbindung zugegen, welche in die 2 wertige übergeht, so haben wir ein Intervall, in welchem das Oxydationspotential konstant sein muss, analog dem »Umwandlungsintervall» bei krystallwasserhaltigen Salzen. Ist das gesammte Zinnsalz gelöst, so haben wir ein mit dem Oxydationspotential der Lösung sich kontinuierlich änderndes Gleichgewicht zwischen Sn^{II} und Sn^{IV}.

Was die Wasserabspaltung betrifft, so kann das obige Princip auch auf die Hydratation der Säuren und Basen angewandt werden.

Für den Wassergehalt dieser Körper kommt in erster Linie die absolute Grösse des Produktes der Dissociationsdrucke der H- und OH-Ionen in Betracht. So muss z. B. angenommen werden, dass in wässriger Lösung nur das Monohydrat der Salpetersäure beständig ist, weil ein grosses Produkt der Dissociationsdrucke die Bildung einer wasserhaltigeren Form verhindert, während bei der schwächeren Phosphorsäure zufolge der geringeren Dissociationen auch das Orthohydrat erhalten wird. Der gleiche Umstand bedingt den Zustand der Carboxylgruppe der organischen Säuren, aus deren Orthohydrat ein $\overset{+}{H}$- und $\overline{OH}$ abdissociiert worden sind nach dem Schema:



[1] In ähnlicher Weise hat früher im Gebiet der anorganischen Chemie die Nichtbeachtung der Gleichgewichtserscheinungen zur falschen Auffassung der vollständigen Verdrängung von Säuren und Basen geführt.

Unter den Basen sind es besonders die schwachen, welche in die Anhydroform (die Oxyde) übergehen. Dass dieselben auch als Säuren fungieren können, also neben OH-Ionen auch H-Ionen abspalten, geht aus der Bildung von Alkalisalzen wie Zinkat u. a. hervor. Der mehr oder weniger vollständige Übergang derselben in Anhydrid deutet auf einen erheblichen Dissociationsdruck der H-Ionen in diesen Körpern.

Das oben gegebene Princip möge schliesslich so formuliert werden: *Der Wechsel der Valenz tritt dadurch ein, dass gleichzeitig zwei entgegengesetzt geladene Ionen in solcher Menge abgespalten werden, dass ihr maximales Dissociationsprodukt überschritten wird.*

Dieser Satz ist natürlich sehr vielfacher experimenteller Prüfungen fähig. Ich habe mich zunächst der Untersuchung der Metallammoniakverbindungen zugewandt.

III.

Messungen an Metallammoniakbasen.

Während eine Anzahl von Metallammoniaksalzen von G. Bodländer [1] einer eingehenden und sehr exakten Untersuchung unterworfen worden sind, liegen hinsichtlich der freien Basen überhaupt neben sehr wenig chemischen so gut wie keine physikalisch-chemischen Messungen vor.

Auf die erhebliche Löslichkeit des Silberoxyds in Ammoniaklösungen hat mich Herr Prof. van't Hoff aufmerksam gemacht.

Ich teile hier die experimentellen Ergebnisse, soweit sie die Metalle Ag, Cu^{II}, Zn, Cd und Al und die Basen Ammoniak, Methylamin und Pyridin betreffen, kurz mit. Die aus diesen Resultaten zu ziehenden Konsequenzen sollen an die II. Mitteilung über Metallammoniakbasen angeschlossen werden.

Methoden der Messungen.

Die Bereitung gesättigter Lösung der Metallbasen geschah durch Schütteln eines grossen bekannten Überschusses

---

[1] Festschrift f. R. Dedekind, Braunschweig 1901. Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 1, 1902.

der frisch gefällten reinen und feuchten Oxyde bezw. Hydrooxyde mit Ammoniaklösungen von bekannter Konzentration. Der Wassergehalt derselben wurde besonders bestimmt und für die durch denselben verursachte Verdünnung der Ammoniaklösung korrigiert. Die Lösungen wurden, meist in zugeschmolzenen Röhren mindestens 20 Stunden im Thermostaten mit der Ammoniak- bezw. Aminlösung geschüttelt.

Wegen der leichten Veränderlichkeit eines Teiles der Hydroxyde [1] wurden nur frisch gefällte Präparate von hohem, bekanntem und jedesmal angegebenem Wassergehalt verwendet.

Die Bestimmung der Konzentrationen der so bereiteten Lösung geschach nach den unten angegebenen analytischen Methoden.

Die Messungen der Leitfähigkeit wurden nach der Methode und den Vorschriften von Kohlrausch ausgeführt, und zwar, um das Verdunsten von NH_3 zu vermeiden, in Gefässen mit eingeschliffenem Stopfen. Die Messungen beziehen sich auf 18°. Wegen der Leitfähigkeit des Ammoniaks ist nicht korrigiert. Um die Konzentration der freien Metallionen in diesen Lösungen kennen zu lernen wurden Ketten nach folgendem Schema zusammengesetzt:

Metall | ammoniak-Lös. d. Metalloxyds | verd. Lösung d. Metallsalzes | Metall.

Die elektromotorische Kraft dieser Ketten wurde nach dem POGGENDORF'schen Kompensationsverfahren bestimmt, wobei zwei Weston-Elemente von sehr grossen Dimensionen als Normalelemente dienten.

Die Gefrierpunkte wurden im BECKMANN'schen Apparat bestimmt. Da die Löslichkeit der untersuchten Metalloxyde mit sinkender Temperatur zunimmt, so konnten die bei höheren Temperaturen gesättigten Lösungen unverdünnt untersucht werden, ohne dass Oxyd bezw. Hydrat ausfiel.

Durch Messung der Geschwindigkeit mit welcher $^1/_{40}$ normale Lösung von Äthylacetat verseift wird, wurde die Konzentration von freien OH-Ionen bestimmt.

1. Silberoxyd in Ammoniak.

An den Wänden der Röhren setzte sich nach mehreren Tagen ein schwarzglänzender Metallspiegel von sog. BER-

[1] Vergl. W. HERZ, Zeitschr. anorg. Chem. 25, 155, und HANTZSCH, Zeitschr. anorg. Chem. 30, 289.

THOLLET's Knallsilber ab. Dieser Überzug gab 2 mal zu Explosion der Röhre Anlass.[1]

Die Analyse der Lösungen geschah gewichtsanalytisch durch Ausfällung von Chlorsilber in der gebräuchlichen Weise.

Folgende Tabellen geben die Resultate:

Tab. 1 a. *Silberoxyd in Ammoniak.*[2]

Temperatur.	Konzentration d. Ammoniaks. Normal.	Konzentration d. Silbers. Normal.	Sp. Leitfähigkeit $\varkappa$ der Lösung bei 18°.	Äqu. Leitfähigkeit Λ der Lösung bei 18°.	Gefrierpunktserniedrigung.
16	2	0,655			
	1	0,328	0,057	180	1,80°
	0,5	0,166	0,030	182	
	0,25	0,087			
3	0,5	0,170			

Konstante und zuverlässige Spannungswerte für Konzentrationsketten aus ammoniakalischen Silberoxydlösungen zu erhalten erwies sich als recht schwierig. Die auftretenden Störungen sollen noch eingehender untersucht werden. Bei Anwendung von Chlorsilber traten dieselben nicht auf. Die damit erhaltenen Werte stimmen mit denen einstweilen veröffentlichen von BODLÄNDER veröffentliche vollkommen überein.

Tab. 1 b. *Konzentrationsketten. Zwei ammoniakalische Silberchloridlösungen gegen einander.*

Temperatur.	Lösung I.		Lösung II.		*E.* Volt.
	Konz. d. Ammoniaks.	Konz. d. Silbers.	Konz. d. Ammoniaks.	Konz. d. Silbers.	
16	0,5	0,025	0,5	0,0025	0,060
	1	0,050	1	0,0050	0,059

Da sich nach der Löslichkeit des Silberoxyds (nach NOYES und KOHR $2{,}16 \cdot 10^{-4}$ Mol. AgOH[1] pro Liter) das Ionenprodukt

[1] Das Knallsilber, dessen Konstitution nicht sicher bekannt ist, bildete sich sehr schnell an der Oberfläche frei stehender ammoniakalischer Silberoxydlösungen. Es löst sich bei Zusatz von Ammoniak fast momentan wieder auf.

[2] *Anmerk. bei der Korrektur:* Nachdem diese Arbeit eingereicht war, erschien (Chem. Centralblatt 1903, I, 620) das Referat einer Arbeit von WITHNEY u. MELCHER über ammoniakalische Silberoxydlösnungen. Das Original ist mir leider nicht zugänglich gewesen.

bei Annahme von 70 % Dissociation zu $2{,}25 \cdot 10^{-8}$ berechnet, so ergiebt sich für die 1 norm Ammoniaklösung die Konzentration der Silberionen zu

$$\frac{2{,}25 \cdot 10^{-8}}{C_{OH}}$$

und für die Dissociationskonstante des ammoniakalischen Komplexions

$$k = \frac{C_{Ag} \cdot C_{NH_3}^2}{C_{Komplexion}}$$

der Wert $k = 7 \cdot 10^{-8}$. Das Resultat steht in sehr guter Übereinsstimmung mit demjenigen von BODLÄNDER. (l. c.)

Aus den oben stehenden Versuchsdaten ergeben sich im übrigen folgende Resultate:

Silberoxyd tritt mit Ammoniak zu einer starken Basis zusammen. Nach dem Vergleich der mol. Leitfähigkeit derselben mit den mol. Leitfähigkeiten von entsprechend konzentrierten Natronlaugen ist die Dissociation dieser Metallammoniakbase grösser als diejenige des Natriumhydroxyds. Aus der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung[1] und der Berechnung der gefundenen elektromotorischen Kräfte nach der NERNST'schen Formel:

$$E = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{C_1}{C_2}$$

scheint hervor zugehen, dass dem Kation dieser Base die Zusammensetzung $Ag(NH_3)_2$ zukommt.

Das gleiche Kation hat G. BODLÄNDER[2] für das ammoniakalische Silberchlorid in verdünnter wässriger Lösung nachgewiesen.

Tab. 1 d. *Silberoxyd in Pyridin- und Methylaminlösungen.*

Temperatur.	Konzentr. d. Base.	Konz. d. Ag. Normal.	Leitfähigkeit $\varkappa_{18°}$.	Äqu. Leitfähigkeit $\Lambda_{18°}$.
16°	0,97 *n* Pyridin	0.020	0,00265	132
	1,18 *n* Methylamin	0,217		
	1 *n* »	0,184 [3]		
	0,5 *n* »	0,108		

[1] Das Resultat steht in guter Übereinstimmung mit demjenigen von KONOWALOW.

[2] Festschrift für R. DEDEKIND, Braunschweig 1901, p. 153.

[3] Berechnet unter Annahme, dass sich Silberoxyd in Methylaminlösungen wie in Ammoniaklösung proportionell der Konzentration der Basis löst.

In reinem, wasserfreiem Pyridin löst sich Ag_2O nur spurenweise.

2. Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Das Hydroxyd wurde, mit Alkali, und zwar aus dem Nitrat gefällt, um Verunreinigung durch basische Salze zu vermeiden. Das Präparat erwies sich vollkommen frei von Salpetersäure und wurde unmittelbar nach der Fällung zwischen Filtrierpapier abgepresst, bis es 28 % $Zn(OH)_2$ enthielt.[1] Die Löslichkeiten verschiedener Präparate wichen nicht unerheblich von einander ab. Die angegebenen Löslichkeitsdaten sind Mittelwerth. Dies dürfte hauptsächlich davon herrühren, dass verschiedene Präparate in verschiedenem Grade kolloidal gelöst werden.

Tab. 2 a.

Temperatur.	Konzentr. d. Ammoniaks.	Konzentr. d. Zinks in Äquiv.	Sp. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$.
15—17	1	0,070	0,0022
	0,97	0,068	0,0021
	0,5	0,026	
	0,485	0,027	0,0013

Die analytische Bestimmung des Zinks geschah als Oxyd. Die Lösung wurde nach Ansäuern mit Salpetersäure verdampft, der Rückstand erhitzt und geglüht.

Tab. 2 b. *Konzentrationsketten. Ammoniakal. $ZnSO_4$-Lösungen gegen $^1/_{20}$ n $ZnSO_4$.*

Temperatur.	Lösung I.		Lösung II.	E. Volt.	Konz. d. Ionen $\overset{++}{Zn}$ in der ammoniak. Lösung.
	Konz. d. NH_3.	Konz. d. Zinks.	Konz. d. Zinksulfats.		
15—17	1	0,025	0,05	0,285	$3 \cdot 10^{-12}$
	0,5	0,025	0,05	0,240	$1 \cdot 10^{-10}$

[1] Die Löslichkeitsbestimmungen von H. Herz (Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 280) kommen wegen der wahrscheinlichen Anwesenheit von Zinksulfat — es ist aus dem Sulfat gefällt und nicht auf H_2SO_4 geprüft worden — (vergl. Zeitschr. anorg. Chem. 31, 357) nicht in Betracht.

In 1 Liter 1 norm. NH_3 lösen sich 0,016 g Äqu. $ZnCO_3$. Die unvermeidliche Anwesenheit von etwas Kohlensäure im Hydroxyd beeinflusst also die obigen Resultate nur wenig.

3. Cadmiumhydroxyd in Ammoniak.

Das Hydroxyd wurde aus dem Nitrat gefällt. Das säurefreie Präparat wurde bis zu einem Wassergehalt von 76 % zwischen Filtrierpapier gepresst. Trotz möglichst gleichartiger Darstellung verschiedener Präparate ergaben dieselben keine konstanten Löslichkeitswerte, die angegebenen Konstanten sind Mittelwerte.

Tab. 3 a.

Temperatur.	Konzentr. d. Ammoniaks.	Konzentr. d. Cadmiums in Äqu.	Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$.
	0,87	0,016	0,0016
16°—17°	0,47	0,006	0,0010
	0,24		0,0058

Das Cadmium wurde als Cadmiumsulfat gewogen. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurde das Sulfid gefällt, in HCl gelöst und in Sulfat verwandelt.

Tab. 3 b. *Konzentrationsketten. Ammoniakal. $CdSO_4$-Lösungen gegen $^1/_{20}$ n $CdSO_4$.*

Temperatur.	Lösung I.		Lösung II.	*E.* Volt.	Konz. d. Ionen $\overset{++}{Cd}$ in der ammoniak. Lösung.
	Konz. d. NH_3	Konz. d. Cadmiums. Mol.	Konz. d. Cadmiumsulfats.		
15—17	1	0,025	0,05	0,195	$4 \cdot 10^{-9}$
	0,5	0,025	0,05	0,175	$2 \cdot 10^{-8}$

4. Aluminiumhydroxyd in Methylamin.

Die aus Aluminiumnitrat erhaltene frische, reine Hydratfällung wurde bis zu einem Wassergehalt von 81 % abgepresst.

Tab. 4.

Temperatur.	Konz. d. Methylamins.	Konz. d. Aluminiums in Äquivalenten.
	4,7	0,072
15°—17°	1,06	0,045
	0,53	0,029

Das Aluminium wurde als Al_2O_3 bestimmt. Die Lösungen wurden verdunstet, geglüht, mit HNO_3 angesäuert und wieder geglüht.

5. Magnesiumhydroxyd.

Die aus Magnesiumchlorid erhaltene Fällung wurde bis zu völliger Entfernung des Chlors ausgewaschen. Das angewandte Präparat enthielt 80 % Wasser.

Tab. 5.

Temperatur.	Konz. der Base.	Konzentr. d. Magnesiums in Äquivalenten.
15°—17°	0,8 *n* NH_3	0,00001
	1 *n* CH_3NH_2	0,04

Die weiterere Untersuchung dieser und anderer Metallammoniakbasen ist begonnen worden. Im Anschluss an die Mitteilung der diesbezügl. Resultate soll das ganze Versuchsmaterial kritisch besprochen werden.

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut, Februar 1903.

Tryckt den 22 maj 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Über die Auflösung von Metallen II.

von

T. ERICSON-AURÉN und WILH. PALMÆR.

Mitgeteilt am 8. April 1903 von *P. T. Cleve* und *P. Klason.*

Vor einiger Zeit haben wir eine Mittheilung über die Auflösung von Metallen veröffentlicht [1], wo wir zu erweisen suchten, dass die Auflösung der Metalle durch die Tätigkeit galvanischer Lokalelemente bewirkt wird und dass mit Hülfe dieser Auffassung die bei der Auflösung von Metallen auftretenden Erscheinungen der Hauptsache nach erklärt werden können. Wir möchten heute einige weitere Stützen dieser Auffassung vorlegen und einige ältere Untersuchungen über das in Rede stehende Phänomen besprechen.

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in verdünnter Schwefelsäure.

Wir haben einige von dem Einen von uns[1] ausgeführten Versuche über die Auflösung von Zink in 0,1 bis 0,5 — normaler Schwefelsäure berechnet. Die Rechnungen wurden in genau derselben Weise wie früher ausgeführt [2]. Es ist somit zu beachten dass die Auflösungsgeschwindigkeit angegeben wird durch die Anzahl der cm^3 Wasserstoff von + 18° und 750 Mm. Druck, die pro Minute entwickelt werden. Des weiteren sind zum Vergleich die Werte der Auflösungsgeschwindigkeit in den verschiedenen konzentrierten Säuren gewählt, die dem Moment entsprechen, da 45 % des verwendeten Zinkdrahtes

[1] Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandl. 1901, s. 525.
[2] A. a. O. Seite 535.

gelöst ist, und wobei also die Oberfläche des Zinkdrahtes eine bestimmte Form hat. Dabei sind 0,011 Grammäquivalente Säure verbraucht worden. Die Ionenkonzentrationen — in Grammäquivalenten pro Liter ausgedrückt — sind wie früher nach der von ARRHENIUS angegebenen und von KAY[1] benutzten Methode berechnet worden.

Das Resultat der letztgenannten Rechnung ist in Tab. 1 wiedergegeben, wo α den Dissociationsgrad des betreffenden Elektrolytes und $C_{\dot{H}}$, $C_{\ddot{Zn}}$ die Konzentrationen der Wasserstoff- und Zinkionen bezeichnen.

Tab. 1.

Konzentration der Schwefelsäure.	Erste Approximation.				Zweite Approximation.			
	$\alpha_{H_2SO_4}$	$C_{\dot{H}}$	α_{ZnSO_4}	$C_{\ddot{Zn}}$	$\alpha_{H_2SO_4}$	$C_{\dot{H}}$	α_{ZnSO_4}	$C_{\ddot{Zn}}$
0,1	0,5804	0,05165	0,3942	0,00434	0,582	0,0518	0,362	0,0040
0,15	0,5621	0,07813	0,3650	0,00402	0,566	0,0787	0,323	0,0036
0,2	0,5520	0,10430	0,3421	0,00376	0,551	0,1042	0,295	0,0032
0,25	0,5462	0,13060	0,3260	0,00359	0,546	0,1305	0,277	0,0030
0,3	0,5416	0,15650	0,3140	0,00345	0,541	0,1564	0,256	0,0028
0,4	0,5350	0,20810	0,2935	0,00323	0,535	0,2081	0,235	0,0026
0,5	0,5288	0,25860	0,2756	0,00303	0,529	0,2587	0,212	0,0023

Das Leitvermögen der Lösungen, $\varkappa$, ist mit Hilfe der in Tab. 1 enthaltenen Werthe der Ionenkonzentrationen berechnet worden; das Resultat giebt Tab. 2.

Tab. 2.

Konzentration der Schwefelsäure.	$\varkappa$
0,1	0,0205
0,15	0,0309
0,2	0,0408
0,25	0,0510
0,3	0,0610
0,4	0,0810
0,5	0,1006

[1] Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 22, 502 (1898—99).

Unsere Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit, ϱ, des Zinkes war[1]

$$\varrho = 0{,}217 \cdot \frac{\varkappa}{C}(A + 2 \log C_{\dot{H}} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}}) \ldots\ldots (1)$$

wo C die Wiederstandskapazität der Anordnung ist. C ist durch die früheren Berechnungen über die Auflösungsgeschwindigkeit in Salzsäure bekannt und = 0,255 gefunden. Die Konstante A wurde damals = 4,73 gefunden, während mit Hülfe des von CASPARI angegebenen Wertes der Überspannung an Blei folgender Wert berechnet wurde:

$$A = \frac{0{,}13}{0{,}0288} = 4{,}51$$

0,13 ist die Differenz zwischen die elektromotorische Kraft des Elementes

Zn | normale $\ddot{Zn}$-Lösung | normale $\dot{H}$-Lösung | H_2 + platiniertes Pt

und die Überspannung des Bleies. Nun dürfte es angemessen erscheinen, denselben Wert von A wie früher zu benutzen. Dies geht aber nicht gut, was offenbar darauf beruht, dass in Schwefelsäure saures Zinksulfat entsteht und hierdurch die elektromotorische Kraft geändert wird. Es dürfte durch die Bildung des sauren Zinksulfates die Konzentration der Zinkionen vermindert werden, wodurch die elektromotorische Kraft des Lokalelementes erhöht wird. Es giebt sich dies dadurch kund, dass bei der Berechnung der Konstanten der Formel (1) aus den Versuchen mit Schwefelsäure ein beinahe 50% höherer Wert der Konstante A herauskommt als der oben angeführte, aus den Versuchen mit HCl berechnete Wert derselben Konstante. Da indess die Widerstandskapazität bei den beiden Versuchsreihen dieselbe sein muss, so haben wir durch Einsetzen des früher gefundenen Wertes von C aus den Versuchen mit Schwefelsäure den Mittelwert der Konstante A berechnet. Wir fanden so:

$$A = 6{,}868$$

was darauf hinauskommt, dass in Schwefelsäure, in Folge der Bildung von saurem Zinksulfat, die elektromotorische Kraft der Lokalelemente etwas höher ist. Wenn mit Hülfe der Werte A = 6,868, C = 0,255 die Auflösungsgeschwindigkeit berechnet wird, so ergiebt sich folgendes:

---

[1] A. a. O. Seite 534.

Tab. 8.

Konzentration der Schwefelsäure.	ϱ gef.	ϱ ber.
0,1	0,131	0,117
0,15	0,196	0,187
0,2	0,264	0,257
0,25	0,321	0,331
0,3	0,390	0,405
0,4	0,528	0,558
0,5	0,677	0,713

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist ganz befriedigend, obwohl nicht so gut wie bei der Salzsäure. Dies dürfte eben auf die Bildung von saurem Zinksulfat beruhen; ausserdem ist unsere Berechnungsweise — die zur Zeit wohl einzig mögliche — nicht einwandsfrei, da es offenbar nicht sicher ist, dass der Einfluss der Bildung von saurem Zinksulfat bei allen Konzentrationen derselbe ist. Wir betrachten doch diese Rechnung als eine gute Stütze für die Theorie der Lokalelemente, denn:

1. ist es gezeigt worden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit in Schwefelsäure durch eine Formel von ähnlicher Art wie bei Salzsäure wiedergegeben werden kann;

2. haben wir hierbei den bei Salzsäure gefundenen Werth der Widerstandskapazität benutzen können.

Ältere Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen.

Wir haben die frühere Literatur über die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle genau studiert, in der Hoffnung einige Versuchsreihen finden zu können, mit Hülfe derer die Theorie der Lokalströme einer weiteren quantitativen Prüfung unterzogen werden konnte. Die ausführlichsten von den älteren Versuchen verdanken wir GULDBERG und WAAGE[1],

[1] Études sur les affinités chimiques, Christiania 1867.

SPRING und AUBEL[1] sowie KAJANDER[2]. Bei den Versuchen von GULDBERG und WAAGE, sowie von SPRING und AUBEL kamen konzentriertere Säuren zur Verwendung und da kommen verschiedene Fehlerquellen, wie z. B. lokale Erwärmung hinzu; ausserdem wird die Berechnung der Ionenkonzentrationen in konzentrierten Lösungen unsicher, warum eine Berechnung kaum möglich erscheint.

Die lokale Erwärmung dürfte bei Versuchen mit konzentrierteren Säuren die wichtigste Fehlerquelle sein, denn wie es aus den von dem Einen von uns ausgeführten Versuchen hervorgeht[3] wächst der Einfluss der Temperatur stark mit der Konzentration der Säure. Nur bei sehr schwachen Konzentrationen kann der Einfluss der Temperatur ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden. Alle Berechnungen über die Auflösungsgeschwindigkeit bei höheren Konzentrationen der Säure müssen deshalb als zweifelhaft bezeichnet werden, falls nicht eine Korrektion wegen des Einflusses der Erwärmung angebracht werden kann.

KAJANDER hat die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium in Säuren, auch sehr verdünnten, untersucht. Er benutzte eine Magnesiumscheibe von z. B. 1 Quadratdecimeter Oberfläche, die während einer kurzen Zeit, z. B. 1 Minute, in der Säure untergetaucht wurde, wonach der Gewichtsverlust der Scheibe bestimmt wurde.

Eine Berechnung der Beobachtungen von KAJANDER erscheint hauptsächlich aus dem Grunde beinahe unmöglich, weil die Konzentration der in der Lösung vorkommenden Magnesiumionen während des Versuches variiert; sie ist anfangs gleich Null und wächst bis zu einem Werte, die der aufgelösten Menge Magnesium entspricht. Die Bestimmung der während 1 Minute aufgelösten Magnesiummenge giebt also nur einen Mittelwert der Auflösungsgeschwindigkeit während dieser Zeit. Ausserdem dürften die Beobachtungsfehler bei KAJANDER's Versuchen ungewöhnlich gross sein; in der Mehrzahl der Fälle betrug die Menge des aufgelösten Magnesiums nur wenige Milligramme.

---

[1] Ann. de chim. et de phys. (6), **11**, 505 (1887); im Auszug Zeitschr. physik. Chemie **1**, 465 (1887).
[2] Journ. der russischen physik. chem. Ges. **12** (1), 61 (1880); **13** (1), 246, 331 u. 457 (1881). Referate in Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2053 u. 2677 (1881).
[3] Zeitschr. anorg. Chemie 27,233 (1901).

In einer Beziehung erscheinen jedoch die Versuche von KAJANDER so bemerkenswert, dass wir kurz darauf eingehen möchten. KAJANDER hat nämlich nach seiner Methode bei mehreren Säuren (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) die Auflösungsgeschwindigkeit bei den verschiedensten Konzentrationen untersucht und dabei den Zusammenhang zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit konstatiert. Da in dem kurzen Referat in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft keine Ziffern gegeben sind, so sei hier eine Versuchsreihe mit Essigsäure wiedergegeben, wo der erwähnte Zusammenhang am deutlichsten hervortritt[1].

Milligr. aufgelöstes Mg pro 1 Secunde u. 1 dm^2 Oberfläche.	Normalität der Essigsäure.
0,0009	0,238
0,0018	0,460
0,0022	0,921
0,0085	1,857
0,0085	2,476
0,0088	3,714
0,0101	5,000
0,0112	6,718
0,0082	8,780
0,0060	10,270
0,0082	12,460
0,0018	15,418

In der Fig. 1 sind diese Werte ebenso die Leitfähigkeit der Essigsäure eingetragen[2].

Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Leitfähigkeit ist unzweideutig. Bei den anderen Säuren konstatierte KAJANDER eine ähnliche Abhängigkeit; bei den stärkeren Säuren (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) ist jedoch der Verlauf der Auflösungskurve unregelmässiger, wahrscheinlich weil

[1] Journ. d. russischen physik. chem. Ges. 18 (1), 457 (1881).
[2] Nach Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

hier bei passenden Konzentrationen die Auflösungsgeschwindigkeit riesig gesteigert wird und daher wohl lokale Erwärmung u. dergl. das Resultat beeinflusst. Es werden daher diese Versuchsreihen von uns nicht wiedergegeben.

Auch DE LA RIVE, zu dessen Arbeit wir später zurückkommen, hat die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet und sagt aus, dass das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit bei

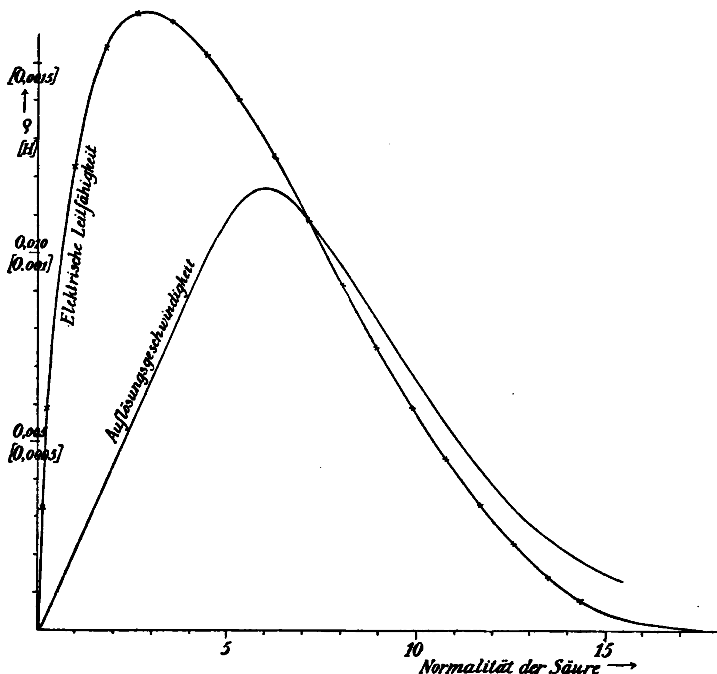


Fig. 1.

dem Maximum der Leitfähigkeit auftritt — eine Behauptung, die doch offenbar nicht unbedingt gelten kann, da auch die Grösse der elektromotorischen Kraft von Einfluss ist. In dem von dem Einen von uns früher veröffentlichten Arbeit über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinkes ist auch den Zusammenhang mit der Leitfähigkeit betont[1].

Selbstverständlich kann diese Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit

[1] A. a. O. Seite 247.

der Säure nicht unbedingt als eine Stütze der Theorie der Lokalströme bezeichnet werden; nur soviel kann daraus gefolgert werden, dass die Konzentration der Wasserstoffionen für die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle ausschlaggebend ist.

SPRING und AUBEL[1] haben sehr sorgfältige Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Säuren ausgeführt. Sie benutzten ein Zink, das 0,6 % Pb enthielt, und stellten davon Kugeln von 0,95 Cm. Diameter dar. Das Gewicht einer solchen Kugel beträgt also 3,15 Gr. und bei der Auflösung derselben werden 1145 cm^3 Wasserstoff von + 15° und 760 Mm. Druck frei gemacht. Die Kugeln wurden immer in eine gerade zu Auflösung ausreichenden Menge Säure getaucht. Die untersuchten Säuren waren hauptsächlich HCl, HBr, HJ; von der Chlorwasserstoffsäure wurde 5, 10 und 15 Gr. pro 100 cm^3 genommen und von den anderen Säuren äquivalente Mengen. Es wurde für jede Konzentration der drei genannten Säuren bei 15°, 35° und 55° Beobachtungen gemacht. Es wurden während der ganzen Zeit der Auflösung Beobachtungen gemacht und dabei die Anzahl Sekunden notiert, die zur Entwickelung von je 50 cm^3 Wasserstoff erforderlich waren und dann das pro Sekunde entwickelte Volumen Wasserstoff berechnet. Wenn diese Werte in einer Kurve eingetragen werden, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit bei jeder beliebigen Stufe der Auflösung ablesen.

Die Verf. stellen für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende einfache Formel auf:

$$\varrho = K.\ S.\ C$$

wo

ϱ = die pro Zeiteinheit entwickelte Menge Wasserstoff;

K = eine Konstante;

S = die Oberfläche der Zinkkugel bei dem betreffenden Moment;

C = die Totalkonzentration der Säure, angegeben z. B. in Grammäquivalenten pro Liter, bei dem betreffenden Moment.

Nach SPRING und AUBEL wäre also die Auflösungsgeschwindigkeit der Oberfläche der Zinkkugel und der Totalkonzentration der Säure proportional.

---

[1] Ann. de chim. et de phys. (6), **11**, 505 (1887); im Auszug Zeitschr. phys. Chemie **1**, 465 (1887).

Die Oberfläche S der Zinkkugel für ein bestimmtes Moment *berechnen* die Verf. in folgender Weise. Sie setzen:

$$\left(\frac{r_t}{r_o}\right)^3 = \frac{A_o - A_t}{A_o},$$

wo: r_o und r_t = Radius der Zinkkugel im Anfang und zur Zeit t;

A_o = die Wasserstoffmenge die bei der Auflösung des ganzen Kugels entwickelt wird;

A_t = die zur Zeit t entwickelte Wasserstoffmenge.

Nachdem r_t berechnet worden ist, wird die Oberfläche der Zinkkugel berechnet. Die obige Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit suchen die Verfasser durch ihre Versuche zu begründen; hierbei ist aber folgendes zu bemerken.

1. Die obige, geometrische Berechnung der Oberfläche setzt offenbar voraus, dass die Auflösung des Zinks in der Weise fortschreitet, dass der Zinkkörper immer dieselbe geometrische Gestalt besitzt. Das ist aber erfahrungsgemäss nicht der Fall, denn der Angriff des Metalles geschieht sehr ungleichmässig und es entstehen sehr unregelmässige Vertiefungen im Metallstück. Die mathematische Berechnung der Oberfläche des Zinkkörpers für ein bestimmtes Moment erscheint daher sehr zweifelhaft.

2. Es ist von theoretischem Standpunkt schwer zu verstehen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Totalkonzentration der Säure wäre. Man würde doch wenigstens annehmen müssen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der *Wasserstoffionen* sei; bei einem Gehalt von 5, 10 und 15 Gr. HCl pro 100 cm^3 ist es aber eine grobe Annäherung, die Konzentration der Wasserstoffionen proportional der Totalkonzentration der Säure zu setzen. Weit wichtiger ist aber, wie wir schon früher angeführt haben,[1] dass man, wenn man die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle mit Hülfe des Gesetzes der Massenwirkung in derselben Weise interpretieren will wie bei Reaktionen zwischen gelösten Stoffen, doch annehmen muss, dass die Auflösungsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der Wasserstoffionenkonzentration sei. Es müssen ja doch zwei Wasserstoffionen ihre Ladung an einem Zinkatom abgeben, damit ein Zinkion entsteht, falls man nicht wiederum annehmen will,

---

[1] Ericson-Aurén u. Palmaer a. a. O. Seite 526.

dass die Reaktion in zwei Stufen sich vollzieht, wozu es doch kein Grund giebt.

Die Behauptung von SPRING und AUBEL, dass die Auflösungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen proportional der Totalkonzentration der Säure sei, steht auch in grellstem Widerspruch mit den oben citierten Beobachtungen von DE LA RIVE, KAJANDER und dem Einen von uns, wonach die Auflösungsgeschwindigkeit vielmehr von der elektrischen Leitfähigkeit der Säure abhängt und bei hohen Konzentra-

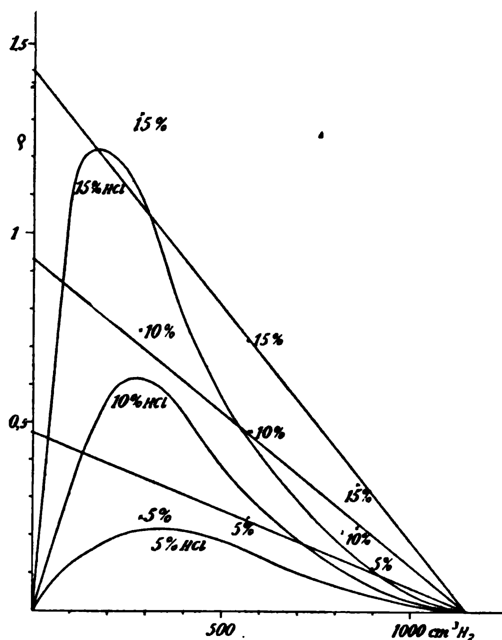


Fig. 2.

tionen, wo die elektrische Leitfähigkeit abnimmt, auch selbst vermindert wird.

Wenn also die Formel von SPRING und AUBEL in theoretischer Hinsicht sehr unwahrscheinlich erscheint, so erhebt sich doch die Frage, wie die Verf. in ihren Versuchen eine Begründung ihrer Formel gefunden haben können.

Um die Sachlage beurteilen zu können, dürfte es notwendig sein, einige Versuchsreihen graphisch zu reproduzieren — in derselben Weise wie es die Verf. selbst getan haben.

In der Fig. 2 sind die Versuche mit 5, 10 und 15 Gr. HCl pro 100 cm³ bei + 15° wiedergegeben.

Die Abscissen bezeichnen die totale Menge des seit Anfang des Versuches entwickelten Wasserstoffes in cm³; bei 1145 cm³ ist die Reaktion beendigt. Die Ordinaten bezeichnen die Reaktionsgeschwindigkeiten (cm³ Wasserstoff pro Sekunde). Die Kurven geben die wirklichen Reaktionsgeschwindigkeiten in jedem Moment der Auflösung für die drei Konzentrationen wieder; die Punkte bezeichnen dabei die direkt beobachteten Werte. Die Kreuze bezeichnen die Reaktionsgeschwindigkeiten, die nach der oben erwähnten Methode für eine Oberfläche berechnet sind, die gleich die ursprüngliche sei. Diese Werte sind berechnet worden für die Momente, wo $^1/_4$, $^1/_2$ und $^3/_4$ der ganzen Wasserstoffmenge entwickelt worden sind. Die geraden Linien sollen nach Spring und Aubel die Reaktionsgeschwindigkeit angeben, falls die Oberfläche des Zinkes konstant gewesen wäre; die Reaktionsgeschwindigkeit sollte denn proportional der Totalkonzentration der Säure sein.

Wir bemerken zuerst, dass Spring und Aubel nur die »Korrektion» für die Änderung der Oberfläche an den Werten angebracht haben, die $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung entsprechen. Sie haben es als genügend betrachtet »de vérifier ensuite si la droite qui unit les deux points ainsi obtenus passe véritablement par le point 1145 cm³, qui marque la fin de la réaction».[1] Wir haben es für notwendig erachtet, diese Rechnung für noch einen Punkt, $^1/_4$ Umsetzung, auszuführen, um eine weitere Kontrolle zu gewinnen.

Ein Blick auf die Fig. 2 lehrt nun, dass die »korrigierten» Werte für $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung mit dem Punkte A so ziemlich auf geraden Linien liegen. Mit den Werten für $^1/_4$ Umsetzung ist dies nicht mehr der Fall. Bei 55° ist die Übereinstimmung besser, bei 35° wiederum schlechter, und es gilt dies auch wenn man nur die zwei von den Verf. berechneten Punkte, $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung, berücksichtigt. Bei *HBr* geben die Verf. selbst an, dass die Forderungen ihrer Formel gar nicht erfüllt sind. Für *HJ* haben die Verf. keine Kurven angegeben. Wir haben deshalb nach der Methode der Verf. ihre Versuche mit *HJ* berechnet und geben in Fig. 3 als Beispiel die Kurven für *HJ* bei 15°.

[1] A. a. O. Seite 536.

Wie man sofort ersieht, ist die Bedingung, dass die »korrigierten» Werte der Auflösungsgeschwindigkeit und der Punkt, der den Schluss der Reaktion bezeichnet, auf gerade Linien liegen sollen, gar nicht erfüllt. Dasselbe gilt für die Versuche mit *HJ* bei 35° und 55°.

Nach alledem darf man wohl behaupten, dass die an und für sich unwahrscheinliche Formel der Verf. durch die Versuche nicht genügend begründet ist und dass der Umstand, dass die Formel für $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung bei HCl stimmt, auf ein Zufall beruhen scheint.

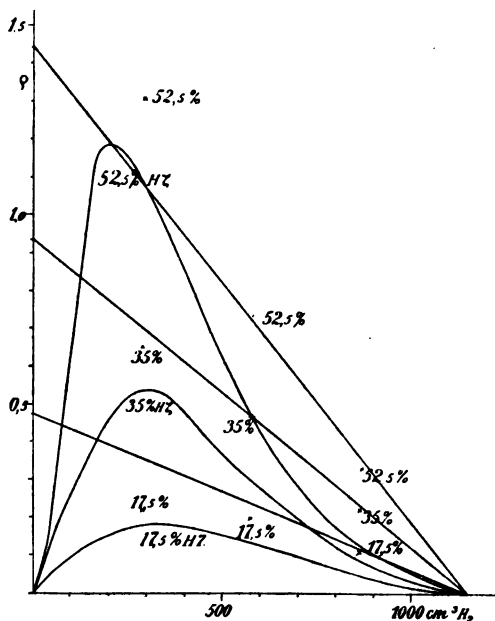


Fig. 3.

Wir möchten gern die Theorie der Lokalströme an den übrigens sehr exakten Messungen von SPRING und AUBEL geprüft haben; eine solche Prüfung lässt sich aber leider kaum ausführen. Die Berechnung wird aus früher genannten Gründen zu unsicher.

Überhaupt wäre es sehr erwünscht, die Theorie der Lokalströme an weiteren geeigneten Versuchen prüfen zu können; bei solchen Versuchen wäre es angemessen, verdünnte Säuren in relativ grosser Menge zu verwenden und dabei dem Zink ein Metall einzuverleiben, an dem die Überspannung klein ist.

Wir brauchen wohl kaum besonders zu betonen, dass nach unserer Meinung auch der Vorgang der Auflösung eines Metalls unter Verdrängung eines anderen, z. B. die Auflösung von Eisen in Kupfersulfatlösung, durch elektrische Lokalströme zu stande kommt. Unter den wenigen Versuchen, die über diesen Vorgang ausgeführt worden sind, haben wir aber keine gefunden, die eine genaue quantitative Prüfung der Theorie der Lokalströme gestatten.

Versuche zur direkten Messung der elektromotorischen Kraft der Lokalelemente.

In unserer früheren Mitteilung hatten wir unsere Absicht ausgesprochen, direkte Messungen der elektromotorischen Kraft der Lokalelemente in solchen Fällen auszuführen, wo sich dieselbe nicht leicht vorausberechnen lässt. Wir haben uns auch mit solchen Messungen beschäftigt, aber dieselben sind an einem Umstande gescheitert, der eigentlich vorausgesehen werden konnte.

Die elektromotorische Kraft des in Betracht kommenden Elementes:


Zn | Zinklösung | Säure | Pb

ist wegen der hohen Überspannung am Blei sehr klein. Auch bei schwachen Strömen wird daher die durch die Wirksamkeit des Stromes hervorgerufene Polarisation einen grossen Einfluss haben. Die Polarisation ist aber wie bekannt von der Stromdichte abhängig. Nun kennt man aber nicht die Oberfläche des bei der Auflösung des Zinkes zurückgelassenen Bleischwammes, und deshalb wird es sehr schwierig, das wirkende Lokalelement mit einiger Sicherheit nachzubilden.

Ein qualitativer Versuch veranschaulicht den grossen Einfluss der Stromdichte oder, was auf dasselbe hinauskommt, der Grösse der Oberfläche des Bleies auf die elektromotorische Kraft des Elementes Zink | Zinklösung | Säure | Blei. Wenn auf ein Stück möglichst reinen Zink, das an und für sich mit z. B. 10-prozentiger Salzsäure nur äusserst langsam Wasserstoff entwickelt, etwas elektrolytisch niedergeschlagenen Bleischwamm geklebt wird, so bemerkt man eine sehr

lebhafte Entwickelung von Gas, das von dem angeklebten Bleischwamm ausgeht. Das gleiche Effekt, obschon ein wenig schwächer, bewirkt der Bleischwamm, der beim Auflösen von Handelszink in Säuren zurückbleibt und, noch etwas schwächer, Bleischwamm von einer negativen Ackumulatorenplatte. Wenn man aber auf das reine Zinkstück ein Bleiblech befestigt oder, wegen des besseren Kontaktes, etwas Blei darauf schmilzt, so wird die Wasserstoffentwickelung nicht merklich beschleunigt, offenbar weil die Stromdichte an dem als Kathode dienenden Blei zu hoch wird.

Einfluss von Depolarisatoren.

Wenn in der Lösung ein Depolarisationsmittel vorhanden ist, wodurch der Wasserstoff oxydiert werden kann, so muss die elektromotorische Kraft des Lokalelementes und damit die Auflösungsgeschwindigkeit steigen. Dies ist direkt von Weeren[1] nachgewiesen worden, obwohl die Erscheinung von ihm in anderer Weise gedeutet wurde. Nach der Theorie der Lokalelemente wird es also leicht erklärt, dass z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber, die sonst nicht Wasserstoff zu entwickeln vermögen, in Salpetersäure leicht gelöst werden. Die Salpetersäure ist bekanntlich ein kräftiges Depolarisationsmittel für Wasserstoff und die Auflösung geschieht unter gleichzeitiger Reduktion der Salpetersäure.

Über den Einfluss verschiedener Beimischungen auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

De la Rive hat in seiner sowohl in theoretischer wie experimenteller Hinsicht klassischen Arbeit den Einfluss verschiedener beigemischten Metalle auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in geeigneter Weise untersucht.[2]

Er verwendete dabei:
destilliertes Zink; Handelszink, durch 1% *Fe*, Spuren von *Sn* und *Pb* nebst ziemlich viel *Cd* verunreinigt; destilliertes

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1785 (1891).
[2] Ann. de chim. et de physique, **43**, 425 (1830).

Zink, dem durch Schmelzen 10% *Sn*, *Pb*, *Cu* oder *Fe* beigemischt waren.

Er bestimmte die maximale Auflösungsgeschwindigkeit für diese Zinksorten in verschiedenen konzentrierten Schwefelsäuren; seine Beobachtungen beziehen sich also auf eine Epoche, wo die Induktionszeit schon vorüber war.

Er fand dabei, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der verschiedenen Zinksorten sich in folgender Reihe ordnen lassen, wobei das destillierte Zink die geringste Auflösungsgeschwindigkeit zeigte: *destilliertes Zink*, *Zn* mit 10% *Sn*, *Zn* mit 10% *Pb*, *Zn* mit 10% *Cu*, *Zn* mit 10% *Fe*, *Handelszink*. »Zink mit Zinn und Zink mit Blei differieren sehr wenig und Zink mit Eisen hat immer dieselbe Quantität Gas geliefert, wie das Handelszink.»

Dass Zink mit Eisen dieselbe Auflösungsgeschwindigkeit giebt wie Handelszink, ist leicht verständlich, da die Hauptverunreinigung des letzteren bei DE LA RIVE's Versuchen eben Eisen war; das Cadmium dürfte kaum in Betracht kommen, da es in elektromotorischer Hinsicht dem Zink so nahe steht.

Die Überspannung des Wasserstoffes bei den hier in Betracht kommenden Metallen beträgt nach CASPARI:[1]

	Pb	Sn	Cu	Fe
Volt:	0.64	0.53	0.23	0.08

Wir finden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit grösser ist, wenn die Überspannung kleiner ist, mit der Ausnahme dass bei Pb und Sn die Ordnung eine entgegengesetzte ist. Einerseits sind aber die Werte der Oberspannung ziemlich unsicher, anderseits war nach DE LA RIVE der Unterschied zwischen den Auflösungsgeschwindigkeiten bei Zink-Blei und Zink-Zinn nur sehr klein, so dass man wohl diese Versuche von DE LA RIVE als eine gute Stütze der Theorie der Lokalströme betrachten darf.

SPRING und AUBEL[2] haben auch den Einfluss verschiedener beigemischter Metalle untersucht aber in einer wenig geeigneten Weise, indem sie das Zink elektrolytisch mit verschiedenen Metallen überzogen. Hierbei wird offenbar zuerst das so hergestellte Lokalelement wirken, aber nach einiger Zeit wird das Zink genügend angegriffen werden sein, um das durch die im Zink selbst enthaltenen Verunreinigungen ent-

[1] Zeitschr. phys. Chemie **30**, 89 (1899).
[2] Ann. de chim. et de phys. (6) **11**, 542 (1887).

stehende Lokalelement zur Wirkung kommen zu lassen. Dementsprechend fanden SPRING und AUBEL sofort einen hohen Wert der Auflösungsgeschwindigkeit, der indessen stetig abnahm, bis wiederum ein Ansteigen eintrat.

Die Induktionszeit.

DE LA RIVE, GULDBERG und WAAGE, SPRING und AUBEL sowie der Eine von uns haben u. A. beobachtet, dass bei der Auflösung eines Stückes Metall in einer Säure die Geschwindigkeit zu Anfang sehr klein ist, dann mehr oder weniger schnell zunimmt bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen. Es tritt also eine s. g. Induktion auf, und die Zeit, die vom Anfang des Versuches bis zum normalen Verlauf der Reaktion abläuft, wird als Induktionszeit bezeichnet.

Die Erklärung der Induktionszeit ist nach der Theorie der Lokalströme eine sehr einfache. Betrachten wir z. B. Zink, das durch etwa 1 % Blei verunreinigt ist. Im Anfang des Versuches befinden sich nur wenige Bleipartikelchen an der Oberfläche des Zinkes, und die Oberfläche der Kathoden der Lokalelemente ist nur sehr klein. Dadurch wird einerseits die Widerstandskapazität vergrössert, und anderseits — was von grösserer Bedeutung sein dürfte — wird die Polarisation in Folge der hohen Stromdichte an den kleinen Kathoden beträchtlich. Je nachdem die Reaktion fortschreitet, wird mehr und mehr vom Blei blossgelegt, die Widerstandskapazität sinkt, die Polarisation ebenso und die Auflösungsgeschwindigkeit nimmt zu bis zum Maximum. Das darauffolgende Sinken ist selbstverständlich bedingt durch den Verbrauch der Wasserstoffionen, die Vermehrung der Zinkionen sowie durch wieder steigende Widerstandskapazität und Polarisation nachdem die Oberfläche des als Anode dienenden reinen Zinks vermindert wird.

Dafür dass ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen dem Vorgang beim Auflösen der Metalle und dem Reaktionsverlauf in anderen heterogenen Systemen spricht auch der Umstand, dass z. B. bei der Einwirkung von Säuren auf Calciumcarbonat keine Induktion aufzutreten scheint. BOGUSKI und KAJANDER scheinen nichts davon bemerkt zu haben.[1]

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1646 (1876) und **10**, 34 (1877).

SPRING und AUBEL[1] glauben allerdings bei der Auflösung von Marmor eine wenig ausgeprägte Induktion wahrgenommen zu haben, aber dies kann einfach darauf beruhen, dass bei ihrer Versuchsanordnung im Anfang etwas Kohlensäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Auch möchten wir hier darauf hinweisen, dass BRUNER und TOLLOCZKO bei ihrer genauen Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper,[1] ausdrücklich angeben, dass die Erosion der verwendeten Platten (aus Gyps, Benzoesäure u. s. w.) die Auflösungsgeschwindigkeit nicht merklich beeinflusst; es wird dies dadurch erklärt, dass an der Grenze Fest-Lösung sich eine dünne Schicht gesättigter Lösung bildet. Offenbar muss bei der Auflösung der Metalle die Sache anders liegen, da dabei die Widerstandskapazität und Polarisation der Lokalelemente mitwirken. Es ist wohl kaum notwendig darauf hinzuweisen, dass die Induktionszeit bei der Auflösung von Metallen unerklärlich erscheint, wenn man nicht die Lokalelemente in Betracht zieht. Die Wasserstoffmenge, die zum Sättigen der Lösung im Anfang absorbiert wird, ist nämlich viel zu klein, um das Phänomen der Induktion bei der Auflösung von Metallen zu erklären.

Zusammenfassung.

Der wesentliche Inhalt unserer Mitteilung ist:

1. Es wird die Theorie der Lokalströme an Versuchen von dem Einen von uns über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinkes in Schwefelsäure verschiedener Konzentration geprüft und gestützt.

2. Es werden einige ältere Arbeiten über die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle besprochen und dabei nachgewiesen, dass die Formel von SPRING und AUBEL, nach der die Auflösungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen proportional der Totalkonzentration der Säure sei, im allgemeinen nicht richtig ist.

3. Es wird ein qualitativer Versuch zur Demonstration des Einflusses der Stromdichte beschrieben.

---

[1] Zeitschr. phys. Chemie. **1**, 209 (1887).
[2] Zeitschr. phys. Chemie **35**, 283 (1900).

4. Es wird die Löslichkeit von Kupfer, Quecksilber, Silber in Salpetersäure erklärt und überhaupt der Einfluss von Depolarisatoren.

5. Es wird gezeigt, dass die alten Beobachtungen von DE LA RIVE über den Einfluss verschiedener beigemischten Metalle auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinkes mit der Theorie der Lokalströme in guter Übereinstimmung stehen.

6. Die Induktionszeit bei der Auflösung von Metallen wird durch die Theorie der Lokalelemente leicht erklärt.

Stockholm, Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Tryckt den 6 juni 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Über die Bildung von aliphatischen Isonitrosoverbindungen und Osotriazolen aus β-Amino-Crotonsäureester.

Von HANS u. ASTRID EULER.

Mitgeteilt am 9. September von P. T. CLEVE und S. ARRHENIUS.

Die vorliegende Arbeit schliesst sich an Untersuchungen[1] an, welche der eine von uns über die Existenz und die Zersetzungsbedingungen von Diazoniumsalzen veröffentlicht hat. Auf Grund der dort[2] mitgeteilten Überlegungen ist versucht worden, das Verhalten der Atomgruppe $R_2 = CH . NH_2$ bei der Diazotierung aufzuklären.

Hinsichtlich der zunächst in Betracht gezogenen GABRIEL'schen Base C_2H_5N bestätigte eine Untersuchung[3] die Auffassung von MARCKWALD, wonach dieselbe die Atomgruppierung $R_2 = CH . NH_2$ überhaupt nicht enthält, sondern als Aethylenimin anzusehen ist.

Weitere Versuche[4] zeigten, dass auch beim β-Aminocrotonsäureester eine Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Gruppe $= CR . NH_2$ in *wässriger* Lösung nicht zu erzielen ist, da die Amingruppe fast augenblicklich abgespalten wird und sich so der Diazotierung entzieht.

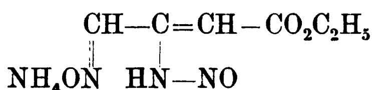
Diese Versuche wurden ergänzt durch das Studium der Reaktion zwischen dem β-Aminocrotonsäureester und Amyl-

[1] Öfversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, N:r 4. Ann. d. Chem. 325, 292, 1902. Öfversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, N:r 7.
[2] Öfversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, N:r 4.
[3] Svenska Vet. Akad. Arkiv f. kemi Bd 1, 67, 1903.
[4] Berichte d. d. chem. Ges. 36, 388, 1903, u. Svenska Vet. Akad. Arkiv f. kemi Bd 1, 61, 1903.

nitrit in *äterischer* Lösung. Es wurde hierbei als Reaktionsprodukt eine neutral reagierende Nitrosoverbindung erhalten, für welche der Schmelzpunkt 170° und die Zusammensetzung $C_3H_6N_2O_2$ angegeben [1] wurde.

Durch ein näheres Studium der Verbindung selbst und einiger Derivate derselben haben wir ihre Natur klarstellen können und teilen im Folgenden die gewonnenen Resultate mit.

Für den l. c. bereits beschriebenen, aus einer ätherischen Lösung von β-Aminocrotonsäureester und Amylnitrit sich ausscheidenden Körper $C_3H_6N_2O_2$ stellen wir nach Feststellung der doppelten Molekularformel die Strukturformel



auf. Er ist demnach des Ammoniumsalz von Isonitroso-β-Nitrosaminocrotonsäureester zu bezeichnen, und zwar aus folgenden Gründen, welche im experimentellen Teil ausführlicher besprochen werden:

1) Ammoniak wird sowohl durch Basen wie durch Säuren leicht abgespalten.

2) Der Körper zeigt Liebermanns Reaktion und spaltet schon mit verdünnten Säuren in der Kälte salpetrige Säure ab, welche durch die Jodjodkaliumstärkereaktion nachgewiesen werden kann.

3) Er löst sich (mässig leicht) in Wasser mit neutraler Reaktion, nicht in Aether.

4) Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung hat in Verbindung mit der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit für die doppelte Formel $(C_3H_6N_2O_2)_2$ entschieden.

Statt der angegebenen Atomgruppierung
C
|
HN—NO
könnte die tautomere Formel in Betracht kommen, also
C
|
N=NOH
Indessen scheint das Eintreten der LIEBERMANN'schen Reaktion

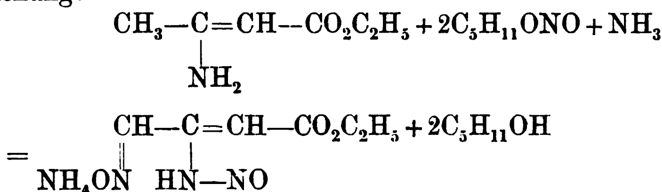
[1] Svenska Vet.-Akad. Arkiv f. kemi, Bd 1, 61, 1903.

und die Abspaltung der salpetrigen Säure der ersteren Formulierung den Vorzug zu geben.

Jedoch würde die reichliche Stickstoffentwicklung bei der Oxydation mit $KMnO_4$ sowie die Explosivität der Salze für die Auffassung als Diazoverbindung sprechen.

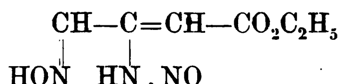
Die Entscheidung hierüber muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Das erhaltene Ammoniumsalz bildet sich nach folgender Gleichung:



Das zu dieser Reaktion erforderliche NH_3 wird durch Zersetzung einer entsprechenden Menge des Aminoesters gewonnen. In Übereinstimmung mit dieser Formel wurde Amylalkohol als Reaktionsprodukt in beträchtlicher Menge nachgewiesen.

Wird das obige Ammoniumsalz mit Basen behandelt, so bilden sich Salze der selbst nicht isolierten zweiwertigen Säure $C_6H_9N_3O_4$,



in welcher noch ein zweites Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist.

Bezüglich dieser Verbindungen ist hervorzuheben:

1) Die Salze zeigen Liebermanns Reaktion.

2) Die Salze explodieren beim Erhitzen.

3) Die Säure selbst ist unbeständig und entwickelt bei der Zersetzung nitröse Gase.

4) Durch Digestion mit Zinkacetat in der Wärme nimmt das Zinksalz zwei Atome Wasserstoff auf und geht in das Salz einer beständigen cyklischen Säure $C_6H_{11}N_3O_4$ über (vergl. pag. 114).

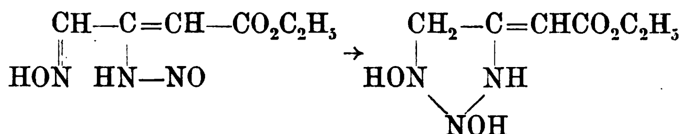
Die neutralen Salze [1] der oben formulierten unbeständigen Säure bilden sich nach folgender Gleichung:



$$C_6H_{12}N_4O_4 + 2NaOH = C_6H_7N_3O_4Na_2 + NH_3 + 2H_2O$$

[1] *Saure* Salze derselben Säure können auch in anderer Weise entstehen. Vergl. exp. Teil pp. 119 u. 120.

Es wurde oben erwähnt, dass die offene Säure $C_6H_9N_3O_4$ in eine cyklische Säure $C_6H_{11}N_3O_4$ übergeführt werden kann, welche somit als Endprodukt bei der Behandlung des Ausgangsmaterials mit Zink und Essigsäure entsteht. Dieser Übergang wird durch folgende einfache Formulierung dargestellt:



Diese letztere mittelstarke Säure erscheint somit als Derivat eines hydrierten Osotriazols und kann *Dioxytriazolidinessigsäureäthylester* genannt werden.

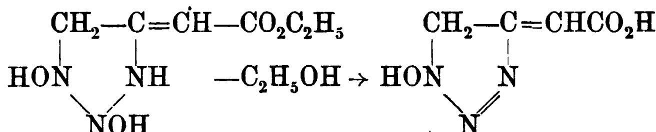
Beweisend für die Formel ist:

1) Die im Vergleich zu der ersten Säure grosse Beständigkeit. Die Salze explodieren nicht. Mineralsäuren greifen bei Atmosphärendruck auch in der Wärme nicht an.

2) Liebermanns Reaktion wird nicht erhalten.

3) Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck wird Alkohol abgespalten und eine neue Säure $C_4H_5N_3O_3$ von gleicher Stärke gebildet.

Diese Thatsachen finden in folgendem Schema ihren Ausdruck:



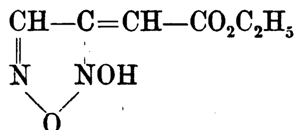
Der neue Körper ist demnach als *Oxytriazolinessigsäure* zu bezeichnen. Abgesehen von der Abspaltung von CH_3.CH.OH bleibt der Triazolring unverändert; auch die saure Hydroxylgruppe ist beibehalten. Hiermit stimmt gut überein, dass die beiden Säuren gleiche Affinitätskonstanten besitzen (gleich stark sind). Ferner zeigen die einander entsprechenden Salze grosse Ähnlichkeit. Der letztere Körper ist indessen als zweibasische Säure (mit sehr schwacher Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms) erkannt worden, was auch für den vorigen wohl gelten kann, aber nicht beobachtet worden ist.

Nur durch die Annahme einer Ringbildung wird schliesslich verständlich, dass die drei Stickstoffatome so fest ver-

kettet sind, dass sie sich weder durch Basen noch durch Säuren unter Druck abspalten lassen.

Ausser den obigen Triazolen sind noch zwei andere Derivate der ursprünglichen Isonitrosoverbindung $C_6H_{12}N_4O_4$ dargestellt worden und zwar in folgender Weise:

A. Beim Behandeln des Ausgangsmaterials mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht in geringer Menge ein Körper $C_6H_8N_2O_4$, der wohl ein folgendermassen gebautes Derivat desselben ist:



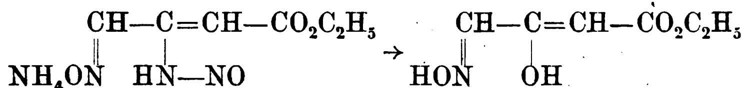
Zu Gunsten dieser Formel sprechen folgende Thatsachen:

1) Bei der Synthese bilden sich sowohl NH_3 wie nitröse Gase in beträchtlicher Menge.

2) Liebermanns Reaktion wird nicht erhalten, und aus dem gebildeten Molekül lässt sich kein weiterer Stickstoff, auch nicht durch heisse, konzentrierte Säuren, als salpetrige Säure abspalten.

3) Der Körper ist in Wasser unlöslich und ohne Reaktion auf Lakmus, löst sich aber in Kalilauge mit gelber Farbe auf.

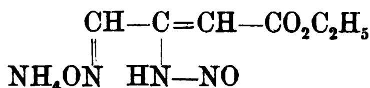
B. Salpetrige Säure wirkt au den Körper vom Schmelzpunkt 170° so ein, dass ein bei Ausschluss der Feuchtigkeit allmählig erstarrendes Öl entsteht. Das krystallisierte Produkt hat die Zusammensetzung $C_6H_9NO_4$ und bildet sich in folgender Weise:



Die schwach saure Natur des Körpers findet in der Formel ihren befriedigenden Ausdruck. Liebermanns Reaktion wird nicht erhalten. Bei der Synthese entstehen — vielleicht sekundär — beträchtliche Mengen von Ammoniumnitrat.

Experimenteller Teil.

Ammoniumsalz des Isonitroso-β-nitrosaminocrotonsäureesters.



fällt in geringer Menge momentan aus, wenn β-Aminocrotonsäureester mit Amylnitrit entweder rein oder mit Aether etwas verdünnt vermischt wird. Beim Stehenlassen scheidet sich allmählich mehr von dem Körper aus; gleichzeitig tritt aber starke Verharzung ein. Folgende Darstellungsmethode empfiehlt sich daher am besten.

β-Aminocrotonsäureester in wasserfreier ätherischer Lösung wird in etwas mehr als 1 Mol. Amylnitrit eingetragen und die Mischung auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Wenn der Aether ins Sieden gerät, beginnt eine reichlichere Abscheidung des Reaktionsproduktes; die Reaktion wird leicht so lebhaft, dass für gute Kühlung gesorgt werden muss. Nach einer Stunde wird durch weiteren Aetherzusatz vollständig gefällt, abgesaugt und das Rohprodukt aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 25—30 % des angewandten β-Aminocrotonsäureesters. Als Nebenprodukt konnte nur Amylalkohol, und zwar in erheblicher Menge, nachgewiesen werden. Bei der Reaktion liefert die Hälfte des Aminoesters das zur Synthese notwendige NH_3, ein weiterer Teil des Esters scheint sich durch Umwandlung in die von Collie studierten Kondensationsprodukte der Einwirkung des Amylnitrits zu entziehen.

Die bei 170° unter Zersetzung schmelzende Verbindung krystallisiert in farblosen, glänzenden Schuppen; in Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, viel schwerer in Alkohol und unlöslich in Aether und Ligroin. Die wässrige Lösung reagiert neutral und ist frei von salpetriger Säure. Dagegen zeigt der Körper sehr deutlich die Liebermann'sche Reaktion, und salpetrige Säure lässt sich sogar durch verdünnte Mineralsäuren leicht abspalten. Beim Erwärmen veranlasst Kaliumhydrat wie andere Basen sowohl Substitution des Ammoniums als auch Eintritt eines weiteren Metallatoms, wobei neutrale

Salze entstehen. Fehling's Lösung wird nicht reduziert; ammoniakalische Silberoxydlösung zweifelhaft. Phenylhydrazin wirkt nicht ein. Über die Oxydationsversuche mit Permanganat, siehe Seite 118.

Analysen:

1) 0,1890 g Substanz gaben 0,2439 g CO_2 und 0,1009 g H_2O.

2) 0,1655 g Substanz gaben 38,9 cc N_2 von 17° und 734 mm. Hg.

3) 0,1733 g Substanz gaben 40,6 cc N_2 von 17,5° und 741 mm. Hg.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_4O_4$:		Gefunden: I	II	III
C_6	72,00	35,25	35,20	—	—
H_{12}	12,12	5,93	5,93	—	—
N_4	56,16	27,49	—	27,42	26,96
O_4	64,00	31,33	—	—	—
	204,28	100,00			

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung:

0,5879 g Substanz in 20,1 cc wässriger Lösung bewirkten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,51°.

Eine Lösung, welche 0,511 g Substanz in 50 cc Lösung enthielt, ergab gegen Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,185°.

Die gleiche Lösung zeigte ein Leitvermögen $\varkappa_{18} = 0,0037$. Da sich somit die Substanz als ein starker Elektrolyt erweist, ist unter der Annahme binärer Dissociation die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete Molekularformel mit $1 + \alpha$, also etwa 1,9 zu multiplizieren.

Es würde sich durch diese Berechnung das Molekulargewicht 195 ergeben.

Oxydation des Ammoniumsalzes mit Kaliumpermanganat.

Das Ammoniumsalz reduciert Permanganatlösung schon in der Kälte unter Gasentwicklung und Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Die Lösung von 1 Mol. Permanganat wird von 1 Mol. des Salzes entfärbt.

Das entwickelte Gas erwies sich bei der qualitativen Prüfung frei von CO_2, NO und O_2. Eine Probe desselben

wurde, in der Explosionsbürette mit Wasserstoff gemischt, dem elektrischen Induktionsfunken ausgesetzt. Da hierbei keine Volumänderung eintrat, bestand also das Gas aus reinem Stickstoff. Für Betrag und Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung gibt folgender Versuch ein Beispiel.

5 g Salz
8 g K MnO_4 (gleiche Moleküle) wurden in 300 cc gelöst.

Gasentwicklung trat (bei Zimmertemperatur) sofort ein.

Menge des entwickelten Gases in Kubikcentimeter.

Minuten	5	11	21	∞
cc	82	180	248	367

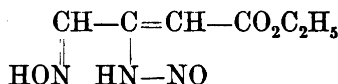
Die Totalmenge entspricht etwa einem Drittel des im Ammoniumsalz enthaltenen Stickstoffs.

Übrige Produkte der Oxydation waren Kaliumnitrat und das bei 233° explodierende saure Kaliumsalz der jetzt zu beschreibenden Verbindung.

Analysen des letzteren Salzes:

Eine Stickstoffbestimmung an über Schwefelsäure getrockneter Substanz ergab 17,2 % Stickstoff (berechnet 17,3 % N_2 für $C_6H_8N_3O_4K + H_2O$). Eine Kaliumbestimmung an demselben bei 90° getrockneten, wasserfreien Salz ergab 16,8 % K (berechnet 17,4 % K für $C_6H_8N_3O_4K$).

Isonitrosonitrosaminocrotonsäureester,



konnten wir nicht isolieren, da die Lösungen des Körpers sich schon in gelinder Wärme schnell zersetzen. Durch Austausch von einem oder zwei Wasserstoffatomen gegen Metalle entstehen aber entsprechende Salze, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind und erst bei stärkerem Erhitzen explodieren.

Dargestellt und analysiert worden sind die neutralen Kalium- und Baryumsalze sowie die saure Kalium- und Zinksalze. Sicher sind wenigstens die Kaliumsalze rein farblos, wahrscheinlich auch die anderen, welche aber stets mit schwach bräunlicher Färbung erhalten wurden. Sämtiche Salze zeigen Liebermanns Reaktion.

Sucht man die Säure selbst aus ihren Salzen zu isolieren, so resultiert ein bräunliches, zersetzliches Öl. Beim Erwärmen einer mit Schwefelsäure versetzten Probe des Kaliumsalzes färbt sich die Lösung dunkel rotbraun, dann entweichen nitröse Gase, bis Entfärbung wieder eintritt. Als weitere Spaltungsprodukte sind CO_2 und Essigsäure nachgewiesen worden.

Saures Kaliumsalz, $C_6H_8N_3O_4K + H_2O$

(über H_2SO_4 getrocknet) entsteht, wie bereits erwähnt, bei der Behandlung des Ammoniumsalzes mit $KMnO_4$ (siehe oben). Feine, glänzende, farblose Nadeln, die bei 233° explodieren. Dieselben sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich.

Neutrales Kaliumsalz, $C_6H_7N_3O_4K_2$

wird in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn eine wässrige Lösung von einem Molekül Ammoniumsalz und 2 Mol. KOH auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die konzentrierte Lösung des äusserst leicht löslichen Salzes wird mit Alkohol gefällt. Filzige farblose Nadeln, bei 232° explodierend.

Analysen:

1) 0,2706 g Substanz (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0,1806 g K_2SO_4.

2) 0,2482 g Substanz (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 34,6 cc N_2 von 14° und 760 mm. Hg.

	Berechnet für $C_6H_7N_3O_4K_2$:	Gefunden: I	II
% N	16,0	—	16,6
% K	29,7	29,9	—

Neutrales Baryumsalz, $C_6H_7N_3O_4Ba$.

Bildet sich in ganz analoger Weise wie das Kaliumsalz und stellt ein schweres, krystallinisches, bräunliches Pulver dar. Da es in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde es nach Auskochen mit Wasser direkt analysiert.

0,2443 g Substanz gaben 0,1743 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_7N_3O_4Ba$:	Gefunden:
% Ba	42,6	42,0

Saures Zinksalz, $(C_6H_8N_3O_4)_2Zn$.

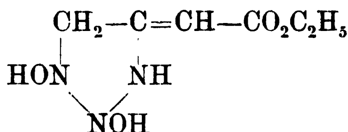
Mit Zinkstaub und Essigsäure am oben erwähnten Ammoniumsalz F. P. 170° angestellte Reduktionsversuche führten schliesslich zum Zinksalz der unten zu beschreibenden cyklischen Säure $C_6H_{11}N_3O_4$. Diese Reduktion scheint indessen nicht direkt zu verlaufen sondern lässt als Zwischenprodukt das obige Zinksalz entstehen, das isoliert werden konnte und das charakteristische Verhalten der übrigen eben beschriebenen Salze zeigte. Es explodiert beim Erhitzen, und Säuren bewirken eine Abspaltung von nitrösen Gasen. Das Salz löst sich nur schwer in kochendem Wasser und gar nicht in Alkohol.

Analyse des umkrystallisierten Salzes:

0,0433 g Substanz (bei 70° getrocknet) gaben 0,0080 g ZnO.

	Berechnet für $(C_6H_8N_3O_4)_2Zn$:	Gefunden:
% Zn	14,9	14,8

Dioxytriazolidinessigsäureäthylester.



Das Zinksalz dieses sauren Triazolderivates entsteht, wie oben erwähnt, wenn man das Ammoniumsalz F. P. 170° mit Zink und Essigsäure zu reducieren versucht.

5 g des Ammoniumsalzes werden mit 17 g Zinkstaub in Wasser breiartig aufgerührt, dann 4 cc Eisessig + 4 cc Wasser unter Kühlung und Umrühren zugesetzt. Nach Beendigung der lebhaftesten Reaktion wird eine Stunde schwach erwärmt, filtriert und zum Trocknen eingedampft. Es hinterbleibt eine amorphe Salzmasse, die viel Zinkacetat neben dem Zinksalz der offenen Säure $C_6H_9N_3O_4$ (s. o.) enthält, aber aus welcher nur noch Spuren der Triazolverbindung nach dem Ansäuern ausgeäthert werden können. Man erwärmt daher längere Zeit auf dem Wasserbade, solange die zähe Masse Gasblasen zeigt und nach Eisessig riecht. Wenn sie schliesslich fest geworden ist, wird verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Es scheidet sich nun beim Reiben der krystallinische Ester aus.

Ausbeute 30—40 % des angewandten Salzes.

Eine mittelstarke Säure, die sich z. B. mit Barytlösung und Methylorange als einbasisch hinreichend scharf titrieren lässt. Quantitativ wurde die Stärke der Säure durch Messung des elektrischen Leitvermögens ihrer Lösungen festgestellt.

Die Resultate dieser Messungen, gültig für 18°, sind in folgender Tabelle [1] enthalten.

$1000\,\eta$.	$\varkappa$.	Λ.	$100\,K$.	$100\,K$ Mittel.
0,0839	0,00670	80	0,607	
0,04195	0,00454	108,2	0,623	0,617
0,02097	0,00295	140,9	0,615	
0,00839	0,00162	193	0,622	

Bei der Berechnung von K ist für Λ_0 der Wert 340 angewandt worden.

Der Ester ist somit eine ebenso starke Säure wie die o-Nitrobenzoesäure, für welche $100\,K = 0,6$ ist.

Derselbe krystallisiert in farblosen Prismen, die bei 70°—71° schmelzen. Von kaltem Wasser wird er ziemlich schwer, von warmem leichter, von Alkohol und Aether sehr leicht gelöst. Permanganatlösung wird in der Kälte energisch reduciert. Gegen Alkalien und Säuren ist der Körper recht beständig; erstere vermögen nämlich keinen Stickstoff abzuspalten, und konz. HCl ist bei Wasserbadtemperatur ohne Einwirkung.

Analysen:

1) 0,1396 g Substanz gaben 0,1962 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.

2) 0,1497 g Substanz gaben 28,4 cc N_2 von 15,5° und 757 mm. Hg.

	Berechnet für $C_6H_{11}N_3O_4$:		Gefunden: I	II
C_6	72,00	38,05	38,33	—
H_{11}	11,11	5,87	6,07	—
N_3	42,12	22,26	—	22,40
O_4	64,00	33,82	—	—
	189,23	100,00		

[1] In derselben bedeutet wie üblich η g Mol. pro Kubikcentimeter, $\varkappa$ das spezifische, Λ das molekulare Leitvermögen und K die Dissociationskonstante.

Die Salze verpuffen nicht beim Erhitzen.

Das Kaliumsalz ist farblos und in Wasser äusserst leicht löslich.

Das Barymsalz, $(C_6H_{10}N_3O_4)_2$ Ba + $8H_2O$, bildet seidenglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Dasselbe wurde durch Titration einer Lösung des Esters mit Baryt bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewonnen. Für 1 g Säure wurden verbraucht 39,92 cc einer 0,13 äqu. norm. Barytlösung, während sich 38,12 cc für 1 äqu. Basis pro Säuremolekül berechnen. Das Molekulargewicht wurde also zu 192 gefunden. Die einfache Formel ergibt 189, und die Säure ist demnach einbasisch.

Analyse:

0,2804 g Substanz auf Thon getrocknet verlieren im Exsikkator 0,0534 g Wasser und bei 100° noch 0,0083 g. Nach dem Glühen wurde 0,0846 g $BaCO_3$ erhalten.

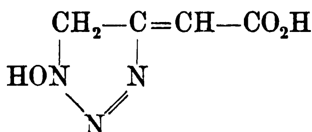
	Berechnet für $(C_6H_{10}N_3O_4)_2Ba + 8H_2O$:		Gefunden:	
$(C_6H_{10}N_3O_4)_2$	376,44	57,21	—	
Ba	137,40	20,88	21,00	
$7H_2O$	126,14	19,17	19,04	Gewichtsverlust über H_2SO_4
H_2O	18,02	2,74	2,96	» bei 100°.
	658,00	100,00		

Das Silbersalz, $C_6H_{10}N_2O_4Ag$, wurde durch Digestion der Säure mit der berechneten Menge Ag_2O als farblose Gallerte erhalten. Das Salz ist in Wasser äusserst schwer löslich, es kann aus Alkohol, worin es ebenfalls schwerlöslich ist, umkrystallisiert werden. Es wird auch durch direktes Fällen der Säure mit $AgNO_3$ gebildet. Die Analyse einer geringen Quantität der im Exsikkator getrockneten Substanz ergab 35 % Ag statt 36,5 % ber.

Das Kupfersalz ist gelbgrün, in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisiert nicht.

Mit Ferrichlorid wird eine violette Lösung erhalten.

Oxytriazolinessigsäure,



entsteht neben Alkohol bei der Spaltung von dem entsprechenden Ester unter Druck.

Zu diesem Zweck wird der Ester mit der 10-fachen Menge konzentrierter HCl, sp. Gew. 1,19, im Rohr während 2—3 Stunden auf 110°—120° erhitzt. Nach dem Erkalten herrscht etwas Druck im Rohr. Die Lösung hinterlässt eine auf dem Wasserbade blättrig erstarrende Krystallmasse. Man extrahiert mit Aether und erhält aus der ätherischen Lösung kleine, meist kugelförmig gruppierte, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 184°—185°.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$C_6H_{11}N_3O_4 = C_4H_5N_3O_3 + C_2H_5OH.$$

Wenn die Spaltung in diesem Sinne gelingen soll, müssen obige Versuchsbedingungen genau eingehalten werden. Nach blossem Erhitzen auf dem Wasserbade mit rauchender HCl wird nämlich, wie schon erwähnt, das Triazolidin unverändert zurückgewonnen; steigert man andererseits die Temperatur bis auf 150°—160°, so tritt eine weitergehende Spaltung unter reichlicher Salmiakbildung ein, und man riskiert, das ganze Material zu verlieren.

Die Triazolinessigsäure ist wie der Triazolidinester eine mittelstarke Säure; die Stärke dieser beiden Substanzen ist nahezu gleich, wie sich aus folgenden Messungen des elektrischen Leitvermögens der ersteren Säure ergiebt, welche bei 21,5° ausgeführt sind.

$1000\ \eta$.	$\varkappa$.	Λ.	$100\ K$.	K Mittel.
0,0336	0,00411	122	0,617	
0,0168	0,00260	155	0,614	0,610
0,00336	0,000850	252	0,600	

Bei der Berechnung von K ist für Λ_0 der Wert 353 angewandt worden. Die Substanz zeigt die Liebermann'sche Reaktion nicht. Wegen der sehr beschränkten Materialmenge wurde nur das Baryumsalz dargestellt, aber qualitative Proben zeigten, dass das Kupfer-, Silber- und Ferrisalz den entsprechenden Salzen des Triazolidins sehr ähnlich sind. Silbernitrat fällt auch hier ein gallertartiges Silbersalz direkt aus.

Analysen:

1) 0,1122 g Substanz, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,1405 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.

2) 0,1060 g Substanz, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 26,87 cc N_2 von 19° und 760 mm. Hg.

	Berechnet für $C_4H_5N_3O_3$:		Gefunden: I	II
C_4	48,00	33,53	34,15	—
H_5	5,05	3,53	3,78	—
N_3	42,12	29,42	—	29,62
O_3	48,00	33,52	—	—
	143,17	100,00		

Die Substanzmenge reichte nicht zu Kontrollanalysen aus.

Die Säure enthält ein stark saures Wasserstoffatom, auf das mit Methylorange als Indikator titriert werden kann. Ausserdem kann sie auch als zweiwertig auftreten; das zweite saure Wasserstoffatom reagiert nicht auf Methylorange, aber noch auf Lakmus.

Titrationsversuch:

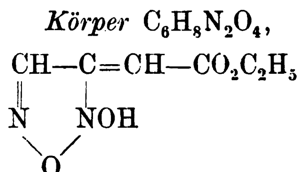
0,0385 g Substanz zeigten nach Verbrauch von 0,6 cc einer 1/2 äquivalentnormalen Barytlösung keine saure Reaktion mehr, bei Anwesenheit von Methylorange. Nach Zusatz von weiteren 0,5 cc derselben Barytlösung wurde auch Lakmus nicht mehr gerötet. Die Säure, für die sich nach der einfachen Formel das Molekulargewicht 143 berechnet, ist also zweibasisch.

Das neutrale Baryumsalz $C_4H_3N_3O_3Ba + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet) krystallisiert beim Einengen der mit Baryt gesättigten Lösung in kleinen nicht schwerlöslichen farblosen Nadeln. Eine Baryumbestimmung an umkrystallisiertem Salz bestätigte die aus der Darstellungsweise zu erwartende Formel (siehe oben).

0,0322 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,0213 g $BaCO_3$.

	Berechnet für $C_4H_3N_3O_3Ba + H_2O$:	Gefunden.
% Ba	46,33	46,0

Körper $C_6H_8N_2O_4$,



Lässt man die doppelte Menge rauchende Bromwasserstoffsäure auf des Ammoniumsalz F. P. 170° einwirken, so findet lebhafte Entwicklung von nitrösen Gasen nebst Zersetzung und reichlicher Bildung von Bromammonium statt. Wenn die Reaktion durch Abkühlen gemässigt wird, geht ein Teil des Ammoniumsalzes, ohne sich zu lösen, in einen neuen festen Körper der oben angegebenen Zusammensetzung über. Die Ausbeute ist gering.

Farblose, bei 90° unzersetzt schmelzende Nadeln in Alkohol und Aether leicht löslich. In Wasser ist der Körper unlöslich, ohne Reaktion auf Lakmus und scheint sich allmählich zu zersetzen.

Von Kali wird er leicht unter Gelbfärbung gelöst. Da ferner diese Lösung mit Kupfersulfat eine grüne, unlösliche Gallerte giebt, scheint die Annahme, dass ein Lakton vorliegt, nicht unwahrscheinlich. Aus dem Körper lässt sich salpetrige Säure nicht weiter abspalten; auch Liebermanns Reaktion tritt nicht ein.

Analysen:

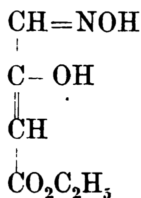
1) 0,2193 g Substanz gaben 0,3318 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

2) 0,0820 g Substanz gaben 0,1265 g CO_2 und 0,0367 g H_2O.

3) 0,1822 g Substanz gaben 25,6 cc N_2 von 17,6° und 745 mm. Hg.

	Berechnet för $C_6H_8N_2O_4$:		Gefunden: I	II	III
C_6	72,00	41,82	41,26	42,07	—
H_8	8,08	4,69	4,45	4,97	—
N_2	28,08	16,31	—	—	16,21
O_4	64,00	37,18	—	—	—
	172,16	100,00			

γ-Isonitrosoacetessigester.



Ammoniumsalz F. P. 170° in wässriger Lösung wurde mit einer äquivalenten Menge aus Baryumnitrit und Schwefelsäure bereiteter salpetriger Säure versetzt, und die Mischung bis zum Ende der Reaktion — etwa eine Stunde — auf dem Wasserbade erwärmt. Gasentwicklung trat nicht ein.

Nach Filtration des Baryumsulfats wurde ausgeäthert; die ätherische Lösung hinterliess ein gelbliches Öl, dessen Menge 50 % des Ausgangsmaterials betrug. Über Schwefelsäure krystallisiert dieses Öl allmählich zu wasserhellen, äusserst zerfliesslichen Tafeln vom Schmelzpunkt 50°. Der Körper reagiert schwach sauer und giebt mit konzentrierter Kalilauge ein stark gelbes, sich im Alkali bald auflösendes Öl. Liebermanns Reaktion wird nicht erhalten.

Analysen:

1) 0,1192 g Substanz gaben 0,1971 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.

2) 0,1349 g Substanz gaben 0,2182 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.

3) 0,2272 g Substanz gaben 18,5 cc N_2 von 18° und 752 mm. Hg.

4) 0,1545 g Substanz gaben 12,4 cc N_2 von 15° und 760 mm. Hg.

	Berechnet für $C_6H_9NO_4$:		Gefunden: I	II	III	IV
C_6	72,00	45,25	45,10	44,11	—	—
H_9	9,09	5,71	5,38	5,50	—	—
N	14,04	8,82	—	—	9,53	9,51
O_4	64,00	40,22	—	—	—	—
	159,13	100,00				

Stockholms Högskola, August 1903.

Tryckt den 1 december 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Zur Theorie katalytischer Reaktionen.

Von HANS EULER.

Mitgeteilt den 9. September von *S. Arrhenius*.

I.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung[1] über »Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur» kommt Herr K. KULLGREN zu dem Resultat, es sei in derselben wohl zum ersten Mal nachgewiesen worden, wie die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur der Hauptsache nach auf eine Änderung der Dissociationsverhältnisse der reagierenden Körper zurückgeführt werden kann.

Ich möchte in Folgendem kurz den Inhalt und die Ableitung dieses Satzes richtig stellen.

Meiner ersten Arbeit[2] »Zur Theorie katalytischer Reaktionen» habe ich das Princip vorangestellt: Die chemischen Katalysen beruhen auf der Konzentrationsveränderung einer oder mehrerer derjenigen Molekülarten, durch welche die (nicht beschleunigte) Reaktion vor sich geht, d. h. bei Anwendung der elektrochemischen Principien auf das Gesammtgebiet der Chemie, auf der Vermehrung der in die Reaktion eingehenden Jonen.

Hiervon ausgehend habe ich den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaassen behandelt:

»ARRHENIUS hat seine an ausserordentlich reichhaltigem Material geprüfte Temperaturformel

[1] Öfversigt af K. Svenska Vet. Akad. Förhandlingar 1902. N:o 9.
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 641, 1901.

$$\varrho_t = \varrho_{t_0} e^{A(T_1 - T_0) : T_1 T_0}$$

aus der bekannten VAN'T HOFF'schen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

abgeleitet, welche integriert lautet

$$k_t = k_{t_0} e^{q(T_1 - T_0) : 2T_0 T_1}$$

In der ARRHENIUS'schen Gleichung ist also $A = q/_2$ und ARRHENIUS hat A gedeutet als die halbe Umwandlungswärme, entwickelt beim Übergang von »inaktivem» Rohrzucker in »aktiven».

»Nimmt man nun an, dass nur die elektrolytisch dissociierten Molekeln reagieren, so fällt der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit demjenigen auf die Dissociationskonstanten der Komponenten zusammen. Und zwar ist der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit natürlich um so grösser je grösser der relative Zuwachs der Dissociationskonstanten ist.

Für eine (praktisch) vollständig verlaufende bimolekulare Reaktion, wie z. B. die Inversion des Rohrzuckers kommen also die Dissociationswärmen der *beiden* Komponenten Rohrzucker und Wasser in Betracht.

Es muss also die Konstante A der ARRHENIUS'schen Formel durch die Gleichung gegeben werden:

$$A = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}}{2} \qquad \text{(I)}$$

wo Q die Dissociationswärmen bedeuten.[1]

Wie erwähnt ist für die Inversion sehr angenähert:

$$A = 12800 = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}}{2} = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + 13600}{2} \qquad \text{(II)}$$

Hieraus folgt $Q_{\text{Rohrzucker}} = 12000$ kal. Für die Dissociationswärme des Rohrzuckers ergiebt sich also sehr nahe der gleiche Wert wie für das Wasser.

---

[1] In meiner citierten Abhandlung wurde auch die Dissociationswärme mit K bezeichnet. Obwohl ein Missverständnis ausgeschlossen ist, soll doch die üblichere Bezeichnung Q eingeführt werden.

Da nun die Dissociationskonstante des Rohrzuckers und deren Änderung mit der Temperatur nicht gemessen ist so ist leider eine strenge Prüfung der Formel noch nicht möglich. Indessen scheint mir die Grössenordnung des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkenswert.»

Bei der, wie der Vergleich[1] ergiebt, völlig analogen Wiedergabe meiner obigen Gleichungen setzt nun Herr KULLGREN auch für $Q_{\text{Rohrzucker}}$ einen Zahlenwert ein, welchen er aus den Messungen von MADSEN über die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur entnimmt. (Öfvers. Vet. Akad. Förh. 1900, N:o 6).

Die Bedeutung der beiden Konstanten und die Grundlagen der Gleichung (II) scheinen aber Herrn KULLGREN nicht klar geworden zu sein.

Die nach den Messungen von MADSEN aus der Hydrolyse des Natriumsaccharates berechneten Konstanten sind nämlich die Dissociationskonstanten des *Rohrzuckers als Säure*, also diejenige Konstante, welche durch die Gleichung

$$K = \frac{[C_{12}\bar{O}_{11}H_{21}] \times [\overset{+}{H}]}{[\text{undiss. Rohrzucker}]}$$

angegeben wird wenn mit [ ] die Konzentrationen bezeichnet werden.

Dass nun der »aktive» Rohrzucker nicht der nach diesem Schema dissociierte Anteil des gesammten Rohrzuckers sein kann, geht schon aus der allgemein bekannten Thatsache hervor, dass die Reaktiongeschwindigkeit des Rohrzuckers in alkalischer Lösung, wo also die Konzentration der Saccharoseanionen gegenüber der neutralen wässrigen Lösung enorm vergrössert ist, ebenso ausserordentlich klein ja sogar, noch kleiner ist wie in reinem Wasser.

Weiters aber wird durch Zusatz von Säuren zu Rohrzuckerlösungen die Inversionsgeschwindigkeit bedeutend vergrössert während aus den Principien der Dissociationstheorie folgt, dass diejenige Dissociation deren Konstante Herr KULLGREN eingeführt hat, durch Säuren wie HCl u. a. bis zum Verschwinden zurückgedrängt wird. Es dürfte also jede

[1] Zum Vergleich sei Herrn KULLGRENS Wiedergabe hierhergesetzt:

»Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur kann nun auf thermodynamischem Wege behandelt werden. Für die Dissociationskonstante des Rohrzuckers gilt die VAN'T HOFF'sche Formel:

weitere Diskussion über die erwähnte KULLGREN'sche Arbeit überflüssig sein.

II.

Es kommen vielmehr für die Inversion des Rohrzuckers zwei andere Jonen-Spaltungen in Betracht. Diejenige, bei welcher der Rohrzucker wie ein Salz in ein organisches Anion und ein organisches Kation, also ein Lävulose- und ein Dextroseion zerfällt und diejenige, bei welcher der Rohrzucker als Base in das Kation $C_{12}\overset{+}{H}_{21}O_{10}$ und $\overset{-}{OH}$ zerfällt bezw. bei Gegenwart von beispielsweise HCl in das Kation $C_{12}H_{21}O_{10}$ und Cl. Es ist natürlich von vorn herein schwer zu entscheiden, welche der beiden Dissociationen die totale Inversionsgeschwindigkeit bestimmt.

Die erstere Dissociation ist früher näher besprochen worden. Zu der einfachsten Deutung der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren (z. B. HCl) kommt man auf Grund meines für die Katalysen gegebenen Principes unter der Annahme dass die Konzentration der Saccharose-Kationen die Inversionsgeschwindigkeit bedingt, dass es also diese sind welche primär die Inversion erleiden. Setzen wir in erster Annäherung die Konzentration dieser Jonen gleich der Konzentration des Saccharosesalzes dieser Säuren so können wir die bekannte Gleichung anwenden, welche für die Hydrolyse des Salzes einer starken Säure mit einer schwachen Base gilt[1]

$$K\,[\text{Salz}] = [\text{Säure}]\,[\text{Base}]$$

$$\frac{d \log_{\text{nat}} K_R}{dT} = \frac{q_1}{2T^2}$$

wo q_1 die Dissociationswärme des Wassers [Druckfehler; soll heissen Rohrzuckers] ist und für die Dissociationskonstante des Wassers ebenso:

$$\frac{d \log_{\text{nat}} K_W}{dT} = \frac{q_2}{2T_2}$$

wo q_2 die Dissociationswärme des Wassers ist.

Wir erhalten also

$$\frac{d \log_{\text{nat}} K_R \cdot K_W}{dT} = \frac{q_1 + q_2}{2T^2}$$

Wird dann für die Änderung in kinetischer Hinsicht — — korrigiert, so kann also aus q_1 und q_2 die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur erhalten werden.»

[1] Streng gültig ist diese Beziehung bekanntlich nur für sehr verdünnte Lösungen.

und es ergiebt sich daraus das für sehr verdünnte Lösungen gültige Resultat, dass die Konzentration des Saccharosesalzes (z. B. des Saccharosechlorids) proportional ist der Konzentration der (starken) Säure. Es folgt hieraus die Proportionalität zwischen der Konzentration der reagierenden Rohrzuckermolekeln und der Konzentration der (starken) Säure bezw. der Wasserstoffionen in Übereinstimmung mit dieser experimentell nachgewiesenen Proportionalität.

Die »Neutralsalzwirkung» ist dann dem Einfluss der Neutralsalze auf die Hydrolyse der Saccharosesalze zuzuschreiben.

Ich bin damit beschäftigt, den bis jetzt noch unbekannten Einfluss der Neutralsalze auf die Hydrolyse zu messen. An die Mitteilung dieser Untersuchung soll die eingehendere Entwicklung der obigen Beziehungen geknüpft werden, welche nunmehr eine einwandfreie Beschreibung der Rohrzuckerkatalyse zu gestatten scheinen.

Stockholms Högskola. August 1903.

Tryckt den 16 december 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

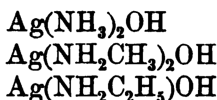
Über Lösungen von Ammoniak- und Aminsalzen.

Von HANS EULER.

Mitgeteilt am 11. November 1903 von *P. T. Cleve*.

Die im folgenden mitgeteilten Experimente schliessen sich an eine Reihe früherer, in diesem Arkiv und in den Ber. d. d. chem. Ges. veröffentlichten Untersuchungen an.[1] Es handelt sich um den Versuch, Ammoniak und Metallammoniakbasen ohne Einführung spezieller Vorstellungen über Valenzkräfte auf Grund der Prinzipien der modernen Lösungstheorien den Verbindungen von bekannter Konstitution anzuschliessen, von denen sie sich bis jetzt wesentlich zu unterscheiden schienen. Wie wichtig für die Beschreibung der Metallammoniakverbindungen die Bedingung ist, dass sie sich bei der Untersuchung im chemischen Gleichgewicht befinden, habe ich schon in meiner ersten diesbezüglichen Arbeit hervorgehoben, und deshalb auch die verdünnten wässrigen Lösungen der Metallammoniakverbindungen zunächst studiert.

In den vorhergehenden Mitteilungen ist zunächst die *Zusammensetzung* teils der gelösten ammoniakalischen Basen, teils der Salze derselben festgestellt worden, nämlich der Verbindungen

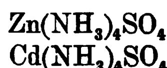


$$Ag(NH_3)_2OH$$
$$Ag(NH_2CH_3)_2OH$$
$$Ag(NH_2C_2H_5)OH$$

---

[1] K. Svenska Vet. Akad. Arkiv f. kemi, Bd 1. 77. 1903.
Berichte d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1857, 1903.
» » » » » **36**, 2878, 1903.
» » » » » **36**, 3400, 1903.

und



$$Zn(NH_3)_4SO_4$$
$$Cd(NH_3)_4SO_4$$

Es konnte weiter die *Stärke* der erwähnten Silberbasen ermittelt werden; dieselbe kommt derjenigen der Alkalien gleich.

Für die charakteristische *Stabilität* der komplexen Kationen wurden durch Berechnung der Konstanten

$$K = \frac{[\overset{I}{Me}][NH_3]^n}{[Me(NH_3)_n]}$$

die Zahlenwerte angegeben.

Durch die erwähnten Untersuchungen sind also chemisches Gleichgewicht, Löslichkeit, Leitfähigkeit und elektromotorisches Verhalten der obigen Verbindungen bestimmt.

In Bezug auf die *Konstitution* dieser Verbindungen geht aus den bisher bekannten Resultaten nur so viel hervor, dass die Ammoniakmoleküle mit den Metallatomen zu positiven Ionen zusammentreten, so dass z. B. dem Silbersalz die Formel



$$Ag(\overset{+}{N}H_3)_2\ \overset{-}{Cl}$$

zukommt.

Sie sagen nichts darüber aus, wie dieser Komplex mit der heutigen Valenzlehre zu vereinbaren ist.

Zur Lösung dieses Problems habe ich orientierende Versuche an Lösungen angestellt, welche teils Anilin und Anilinsalze, teils Ammoniak und Ammoniumsalze enthalten.

I.

In Bezug auf dieses System liegt nur eine, einer russischen Quelle[1] entnommene Angabe vor, dass die Löslichkeit des Anilins in Lösungen von salzsaurem Anilin um so grösser ist, je konzentriertere Salzlösung angewandt wird.

---

[1] LIDOW, Journ. d. russ. chem. Ges. **15**, 424.

Bevor ich die betreffende Löslichkeitskurve näher untersucht habe, habe ich die Löslichkeit des Anilins in Wasser und verschiedenen Salzlösungen festgestellt.

Diese Messungen wurden folgendermassen ausgeführt:

In runden Kölben ragte die 50 cc betragende Füllung bis in den unteren Teil des Halses, welcher aus einer Glasröhre von etwa 0,6 cm innerem Diameter bestand. In dieser wurde ein bestimmtes Volumen Anilin über die Salzlösung pipettiert und das Kölbchen hierauf zugeschmolzen. Nach 5-stündigem Schütteln und darauffolgendem mehrstündigem Stehen des Kölbchens im Thermostaten wurde im Hals des Kölbchens die Höhe der nicht aufgelösten Anilinschicht abgemessen. Betrug dieselbe mehr als 3 mm, so wurde auf Grund des vorher approximativ erhaltenen Löslichkeitswertes ein weiteres Kölbchen mit Salzlösung und Anilin beschickt. In dieser Weise wurde durch 2 weitere Versuche ein Mittelwert der gesuchten Löslichkeit erhalten, welcher auf etwa 1 % genau ist.

Die Löslichkeit des Anilins in Wasser ist früher von W. Alexejeff[1] untersucht worden, dessen Wert (3,13 g Anilin auf 100 g Wasser) stark von meinem Resultat abweicht.

Später hat W. Herz[2] mit einer Methode, die im wesentlichen mit der obigen zusammenfällt, gefunden, dass sich bei 22° 3,54 g Anilin in 100 g Wasser lösen. Dies entspricht etwa 3,50 g Anilin in der gleichen Menge Wasser bei 18° und stimmt mit meinem Befund, *3,61 g Anilin auf 100 g Wasser*, erheblich besser überein als der Wert Alexejeffs.

Die folgende Tabelle enthält in der Spalte

1) das Lösungsmittel;

2) die Anzahl g Anilin, welche von 100 cc des Lösungsmittels gelöst werden, l_s

3) die Anzahl g Anilin, welche pro 100 g Wasser dieser Lösung gelöst werden, L_s

4) den Quotienten $\frac{1}{c}\frac{3{,}61 - l_s}{3{,}61}$ (wo c die Konz. des Elektrolyten bedeutet;

5) den Wert $\frac{1}{c}\log\frac{3{,}61}{l_s}$.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 709.
[2] » » » » » **31**, 2670, 1899.

Tab. 1.

Lösungsmittel.	l_s	L_s	$\frac{1}{c}\frac{3{,}61-l_s}{3{,}61}$	$\frac{1}{c}\log\frac{3{,}61}{l_s}$
1 n KCl	2,68	2,76	0,26	0,13
0,5 n KCl	3,15			
1 n NaCl.	2,55	2,60	0,29	0,15
1 n KOH.			0,45	
0,67 n KOH . . .	2,36			
1 n NaOH	1,90	1,90	0,47	0,28
1 n LiCl	2,8		0,23	
1 n $\frac{CaCl_2}{2}$.	3,00		0,17	0,12

Die angegebenen Löslichkeitserniedrigungen beruhen ersichtlich zum grossen Teil auf der physikalischen Wirkung, auf welcher das Aussalzen im allgemeinen beruht, und für welche ich vor einigen Jahren[1] zum ersten Mal eine auffallende Parallelität bei verschiedenen Stoffen — es waren damals H_2, N_2O und Aethylacetat — nachgewiesen habe.

Durch eine Reihe darauf folgender Untersuchungen ist diese Parallelität vollkommen bestätigt worden; ich verweise diesbezüglich auf meine folgende Mitteilung: Über Löslichkeitserniedrigung[2]. Über diesen Effekt superponiert sich offenbar beim Anilin und den 4 zuerst genannten Elektrolyten die Komplexbildung zwischen Salz und Anilin nur in sehr geringem Grade; es macht sich also kaum die Störung geltend, welche in viel höherem Grade bei den Ammoniaklösungen auftritt; bei den 2 letzten Salzen ist diese Störung in beiden Fällen bedeutend. Die in folgender Tabelle angeführten, für Ammoniak geltenden Werte sind aus den Messungen von Konovalow[3] berechnet.

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 360, 1899.
[2] Sv. Vet. Arkiv f. Kemi, Bd 1.
[3] Chem. Centralblatt 1900, I. 938.

Tab. 2.

$$\frac{l_w - l_s}{l_w}$$

1 n Lösung von	Anilin.	NH_3 60°.	Mittel.
KCl	0,26	0,12	0,20
NaCl. . . .	0,29	0,07	0,22
KOH . . .	0,45	0,30	0,30
NaOH . . .	0,47	0,25	0,33
LiCl. . . .	0,23	0,05	0,20
1/2 CaCl . .	0,17	0,11	

Die obigen Elektrolyte salzen also Anilin in derselben Reihenfolge aus, wie andere Körper, bei welchen eine chemische Wirkung ausgeschlossen ist. Ammoniak weicht hingegen sehr erheblich von der normalen Reihenfolge ab. Dies zeigt die vierte Vertikalreihe der Tabelle 2, welche die Mittelwerte aus den früheren Untersuchungen über Löslichkeitsbeeinflussung enthält.

Die Tabelle lässt schliessen, dass die Komplexbildung des Anilins mit den untersuchten Salzen geringer[1] ist, wie diejenige des Ammoniaks.

II.

Um so auffallender scheint es, dass eine Löslichkeitsbeeinflussung, welche in relativ geringem Grad zwischen Ammoniak und Ammoniaksalzen auftritt, in Lösungen von Anilin und Anilinsalzen viel bedeutender wird.

Wie stark die Löslichkeit des Anilins durch Anilinchlorhydrat und Anilinnitrat vermehrt wird, zeigt die folgende Tabelle, welche angiebt

in Spalte

1) die Konzentration der Anilinsalzlösung;

[1] Bei den Silberammoniakkomplexen wurde (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2882, 1903) gefunden, dass das Kation $Ag(NH_3)_2$ an Beständigkeit dem Kation $Ag(NH_2C_2H_5)_2$ entspricht, während $Ag(NH_2CH_3)$ weniger stabil ist. Auch nach dem oben gesagten dürfte ein einfacher Zusammenhang zwischen der Stärke der Aminbasen und deren Fähigkeit zur Komplexbildung nicht bestehen.

2 u. 3 die Anzahl g Anilin, welche bei 18° von 100 cc derselben aufgelöst werden;

4 die Konzentration der unter 3 angegebenen Anilinmenge in g Mol pro Liter.

Tab. 3.

1	2	3	4
Konzentr.	AnHCl.	$AnHNO_3$.	$AnHNO_3$ $g \frac{Mol}{Liter}$
0	3,61	3,61	0,39
0,50	4,6	4,6	0,49
0,75	4,9	5,0	0,53
1,00	5,3	5,25	0,57
1,25	5,9	6	0,64
1,50	8,0	7,95	0,86
2,00	20,5	20,5	

Auf die so gut wie vollkommen gleiche Wirkung des Anilinchlorhydrates und des Anilinnitrates sei besonders hingewiesen.

Eine derartige Kurve für die Verminderung des Ammoniakdruckes entsprechend einer Erhöhung der Löslichkeit durch Ammoniumsalze liegt nicht vor.

Nach einer Messung von KONOVALOW[1] zeigt 1 norm. NH_4Cl bei 60° eine Löslichkeits*verminderung* gegenüber einer 1,033 norm. Ammoniaklösung; es ist $\frac{l_w - l_s}{l_w} = 0{,}03$.

Nach der bei anderen Stoffen beobachteten Beeinflussung durch das gleiche Salz wäre auch etwa dieser Wert zu erwarten. GAUS[2] hat gefunden, dass der Dampfdruck einer 1 norm. Ammoniaklösung durch Zusatz von NH_4NO_3 in 0,4 Normalität von 13,45 auf 13,43 erniedrigt wird. Daraus wurde eine relative Löslichkeitserhöhung von rund 0,00015 folgen, während der entsprechende Wert beim Anilin etwa 0,2 beträgt.

Die Grösse $\frac{l_w - l_s}{l_w}$ beträgt nach GAUS für 1 norm. NH_4Cl etwa 0,016.

[1] Über die Beziehungen des NH_3 zu Salzen in wässriger Lösung. Chem. Centralbl. 1900, I.

[2] Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 236, 1900.

Hier sind auch die Versuche von HANTZSCH und SEBALDT[1] zu erwähnen, welche die Verteilung von NH_3 zwischen Chloroform und Wasser bezw. zwischen Chloroform und NH_4Cl Lösungen betreffen. Die Autoren dieser Arbeit kommen zu dem Resultat das sie als »sehr merkwürdig» bezeichnen: »In allen Fällen war fast genau die gleiche Menge NH_3 in das Chloroform übergegangen, gerade so, als ob das Chlorammonium gar nicht vorhanden gewesen wäre.»

Die Resultate von KONOWALOW gelten für 60°, diejenigen von GAUS für 25°.

Während ich aus den vorliegenden unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Daten hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten der relativen Löslichkeitsänderung des NH_3 keine Schlüsse ziehen möchte,[2] zeigt sich der Temperatureinfluss bei Anilin-Anilinchlorhydratlösungen sehr deutlich. Es geht dies aus der folgenden Tabelle hervor:

Tab. 4.

Lösung.	Temp.	g Anilin in 100 cc Lösung.	Proc. Löslichkeitserhöh. pro Grad.
0,5 n AnHCl	18	4,6	1,2
	24	4,9	
1 n AnHCl	18	5,3	1,2
	24	5,7	
1,5 n $AnHNO_3$	18	8,0	1,4
	24	8,7	

Komplexbildung zwischen NH_3 und Ammoniumsalzen konnte bisher auf kryoskopischem Wege nicht nachgewiesen werden.

Folgende zwei Versuchsserien sind an wässrigen Lösungen von Anilinchlorhydrat ausgeführt worden:

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 258.

[2] Nach der soeben erschienenen Arbeit von H. RIESENFELD (Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 461, 1903) besitzen die Löslichkeitsänderungen des Ammoniaks durch die chemisch damit reagierenden Salze Na_2CO_3, K_2CO_3, NaCl, LiCl einen Temperaturkoeffizienten, die Elektrolyte KOH, NaOH, KCl, KNO_3, CH_3CO_2K, $K_2C_2O_4$ nicht.

	Gefr.pkt.	Gefr.pkts Erniedr.
I.		
Wasser	5,345.	
20 cc H_2O + 20 cc Anilinlös.	5,095	0,25°.
20 cc H_2O + 20 cc Lösung v. Anilinchlorhydrat	4,42	0,925°.
20 cc Anilinlös. + 20 cc Lös. v. Anilinchlorhydrat	4,185	1,16°.
Summe 0,25 + 0,925°		1,175°.
II.		
Wasser	5,305.	
25 cc Lös. v. Anilinchlorhydr.	1.71	3,595.
25 cc Lös. v. Anilinchlorhydr. + 0,8 cc Anilin	1,31	3,995.
Berechnet		4,165.
III.		
Wasser	5,305.	
25 cc Lös. v. Anilinchlorhydr.	1,73	3,575.
25 cc Lös. v. Anilinchlorhydr. + 0,7 cc Anilin	1,37	3,93.
Berechnet		4,06.

Während in der Versuchsreihe I die Komplexbildung in der verdünnten Lösung der beiden Stoffe nur gering ist, werden die Abweichungen in höheren Konzentrationen der beiden Stoffe bedeutend, wie aus den Versuchsreihen II und III hervorgeht.

Der Gefrierpunkt einer 1 norm. Lösung von Anilinchlorhydrat wird durch Zusatz von so viel Anilin, dass die 1 norm. Lösung dann pro Liter 0,33 g Mol. Anilin enthält um 0,4° erniedrigt.

Der Gefrierpunkt einer 1 norm. Lösung von Anilinchlorhydrat wird durch Zusatz von so viel Anilin, dass die 1 norm. Salzlösung dann pro Liter 0,28 g Mol. Anilin enthält, um 0,36° erniedrigt.

Der Zusammenhang dieser kryoskopischen Resultate mit den mitgeteilten Löslichkeitsdaten soll noch durch weitere

Versuche beleuchtet und im Anschluss an diese besprochen werden.

An dieser Stelle sei nur noch auf die auffallend grossen Gefrierpunktserniedrigungen von Anilinsalzlösungen aufmerksam gemacht.

So wurde erhalten für eine

	Gefr.pkts Erniedr.
0,5 norm. Anilinnitratlösung	1,62.
1,0 norm. Anilinchlorhydratlösung . . .	3,595.

III.

Verbindungen von Ammoniaksalzen und Ammoniak sind bekanntlich teils als Flüssigkeiten, teils als feste Körper isoliert worden. So hat Raoult[1] flüssiges NH_4NO_3, 2 NH_3 dargestellt. Troost[2] erhielt einen Körper NH_4NO_3, NH_3 bei 28,5° und Kuriloff fand bei 0° den Dissociationsdruck im Intervall $NH_4NO_3 + 1{,}33 NH_3$ und $NH_4NO_3 + 0{,}4 NH_3$ konstant.

Die Körper haben bereits für die Auffassung der Metallammoniakverbindungen eine nicht unbedeutende Rolle gespielt, obwohl früher, solange diese beiden Körperklassen nicht in Lösung untersucht waren deren Analogie mehr eine Hypothese als eine Thatsache war.

Aus den mitgeteilten Resultaten geht zunächst der quantitativ sehr grosse Unterschied zwischen den Komplexen Ammoniak-Ammoniumsalz und Anilin-Anilinsalz hervor.

Während offenbar Anilin mit Metallsalzen erheblich weniger stabile Komplexe bildet als Ammoniak, ist die Komplexbildung mit Anilinsalzen sehr viel grösser als die entsprechende des Ammoniaks. Ammoniakalische Komplexe, wie die früher isolierten Verbindungen NH_4NO_3 NH_3 und NH_4Cl NH_3 entsprechend den Verbindungen $AgNO_3$ 2 NH_3 und $AgCl$ 2 NH_3 kommen in wässriger Lösung wenn überhaupt so nur in äusserst geringer Menge vor.

Die Geringfügigkeit dieser Komplexbildung hat vorläufig das quantitative Studium derselben vereitelt.

---

[1] C. r. **76**, 1261.
[2] C. r. **94**, 789.

Die Analogie zwischen Verbindungen wie NH_4NO_3 NH_3 und $AgNO_3$ 2 NH_3 bleibt somit eine Hypothese, welcher ich allerdings einen Inhalt gebe der dieselbe von den Hypothesen früherer Forscher wesentlich unterscheidet.
anderen Forschern geäusserten Vermutungen.

In Verfolgung meiner früher gegebenen Darstellung des Ammoniaks als amphoterer Elektrolyt und der Metallammoniakverbindungen als Metallsalze dieses amphoteren Elektrolyten möchte ich meine Hypothese und die vermutete oben erwähnte Analogie durch die Formeln präzisieren:



Stockholms Högskola.

Tryckt den 16 december 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Über Löslichkeitserniedrigung. I.

Von HANS EULER.

Mitgeteilt am 13. Januar 1904 von P. T. CLEVE.

1. Parallelität der aussalzenden Wirkung elektrolytischer Lösungen.

Die Gültigkeit des DALTON'schen Gesetzes, welches besagt, dass von einem Gasgemisch sich jedes Gas seinem Partialdruck entsprechend auflöst, wird bekanntlich auf Grund der VAN'T HOFF'schen Verdünnungsgesetze darauf zurückgeführt, dass jedes der gelösten Gase einen solchen osmotischen Druck ausübt, als ob es allein gelöst wäre. Dieses für viele Gase gültige Gesetz der unabhängigen Partialdrucke ist im allgemeinen für alle Stoffe zu erwarten, welche sich gleichzeitig in verdünnter Lösung befinden.

Rechnet man mit der Konzentration statt mit dem osmotischen Druck, setzt man also Proportionalität dieser beiden Grössen voraus, so erweisen sich die Lösungsgesetze indessen nur für die äussersten Verdünnungen gültig, soweit sich nicht in besonderen Fällen mehrere Störungen gerade kompensieren.

Was im Speziellen dass DALTON'sche Gesetz betrifft, so treten bekanntlich besonders grosse Abweichungen auf, sobald sich ein starker Elektrolyt in der Lösung befindet.

Vor einigen Jahren habe ich Versuche über die Löslichkeit von Äthylacetat in wässrigen Salzlösungen angestellt [1] und meine Resultate mit den von STEINER [2] für Wasserstoff

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 360, 1899.
[2] Wied. Ann. 52, 275, 1894.

und besonders den von W. A. ROTH[1] für Stickoxydul erhaltenen in folgender Tabelle zusammengestellt. In derselben sind die Werte für $\frac{l_w - l_s}{m l_w}$, also für die prozentischen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen angegeben.[2]

Tab. 1.

	Wasserstoff 15°.	Stickoxydul 15°.	Äthylacetat 28°.
LiCl	0,164	0,214	—
KNO_3	0,191	—	0,121
KCl	0,202	0,223	0,30
$^1/_2CaCl_2$	0,207	0,235	—
NaCl	0,215	0,239	0,339
$^1/_2MgSO_4$	0,229	0,293	0,388
$^1/_2ZnSO_4$	0,232	—	0,394
$^1/_2Na_2SO_4$	0,272	0,298	0,435

Auf Grund dieser Zusammenstellung, welche deutlich die Parallelität der 3 Zahlenreihen erkennen lässt, habe ich den Schluss gezogen, dass die *äquivalente Löslichkeitserniedrigung eine additive Eigenschaft der beiden gelösten Substanzen* ist, bei welcher sich die Natur des Salzes stets in gleicher Weise geltend macht. Diese Erkenntnis ist insofern von Bedeutung, als wir durch dieselbe dazu geführt werden, zu fragen, von welchen Eigenschaften der Komponenten diese Erniedrigung abhängt.

Diese eben erwähnte Gesetzmässigkeit ist bald darauf vielfach bestätigt worden. Es sind hier in erster Linie die Arbeiten von ROTHMUND[3] sowie ROTHMUND und WILSMORE[4] zu nennen, ferner diejenigen von BRAUN,[5] BILTZ,[6] MC LAUCHLAN[7] u. a. In den meisten dieser Arbeiten sind für die verschie-

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 114, 1897.

[2] Es bezeichnet l_w die Löslichkeit des Nichtelektrolyten in reinem Wasser, l_s die Löslichkeit desselben in der Salzlösung und in die Konzentration des Elektrolyten.

[3] Zeitschr. phys. Chem. 33, 401, 1900.

[4] Zeitschr. phys. Chem. 40, 611, 1902.

[5] Zeitschr. phys. Chem. 33, 721, 1900.

[6] Zeitschr. phys. Chem. 43, 41, 1903.

[7] Zeitschr. phys. Chem. 44, 600, 1903.

denen Nichtelektrolyte in der gleichen Art wie oben die relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen berechnet worden. Soweit dies noch nicht geschehen war, habe ich diese Berechnung ausgeführt.

Selbst habe ich noch die Löslichkeitserniedrigung an zwei Flüssigkeiten gemessen, und zwar — aus unten angegebenen Gründen — an Äthyläther und Anilin.

Löslichkeit des Äthyläthers in Wasser und wässrigen Salzlösungen.

Der Äthyläther wurde als Versuchsobjekt gewählt, in der Hoffnung, an demselben die aussalzende Wirkung von Mineralsäuren, starken Basen und Salzen studieren zu können. Auch waren die Messungen, deren Genauigkeit erforderlichenfalls noch erheblich gesteigert werden könnte, nach der gleich anzugebenden Methode leicht auszuführen. Der einzige Nachteil besteht in dem grossen Temperaturkoefficienten der Löslichkeit. Durch die Anwendung kontrollierter Thermometer und durch energische Rührung im Thermostaten sind aber Fehler vermieden worden.

Die Messungen wurden folgendermassen angestellt: In runden Kölbchen ragte die 50 cc betragende Füllung bis in den unteren Teil des Halses, welcher aus einer Glasröhre von etwa 0,7 cm. innerem genau bekanntem Diameter bestand. In dieser wurde ein gewisses Volum wasserfreien Äthers durch die oben stark verengte Mündung über die Salzlösung pipettiert; unmittelbar hierauf wurde in der Verengung zugeschmolzen und die Höhe der Ätherschicht gemessen. Auf diese Weise wurde das einpipettierte Volumen Äther genau bestimmt. Nach mehrstündigem Schütteln und darauffolgendem Stehen im Thermostaten wurde im Hals des Kölbchens die Höhe der nicht aufgelösten Ätherschicht abgelesen. Betrug dieselbe mehr als 3 mm., so wurde auf Grund des vorher angenähert erhaltenen Löslichkeitswertes ein weiteres Kölbchen mit Salzlösung und Äther beschickt. In dieser Weise wurde durch 2 weitere Versuche ein Mittelwert der gesuchten Löslichkeit erhalten, welcher auf etwa 1—2 % genau ist.

Über die Löslichkeit von Äther in Wasser liegen bereits verschiedene Messungen vor.

Die von mir gefundene Löslichkeit, 7,85 g Äther in 100 cc Wasser bei 18°, liegt in der Mitte zwischen dem Befund von STANISLAUS TOLLOCZKO[1] (7,70) und demjenigen von J. SCHUNKE[2] (7,9). Auffallend ist es, in Anbetracht der von TOLLOCZKO mitgeteilten Tatsachen, dass sowohl SCHUNKE als ich einen höheren Löslichkeitswert erhielten als TOLLOCZKO.

Die folgende Tabelle enthält in der Spalte

1: das Lösungsmittel;

2: die Anzahl g Äthyläther, welche von 100 cc des Lösungsmittels gelöst werden, l_s;

3: den Quotienten $\frac{1}{c}\frac{7,8 - l_s}{7,8}$ (wo c die Konzentration des Elektrolyten bedeutet.[3]

Tab. 2.

Lösungsmittel.	l_s	$\frac{1}{c}\frac{7,8 - l_s}{7,8}$
1 n KJ	—	(0,26)
1 n KNO_3	5,4	0,31
1 n LiCl	5,2	0,34
1 n KCl	4,7	0,40
1 n NaCl	4,5	0,42
1 n $^1/_2Na_2SO_4$	3,7	0,53
1 n $^1/_2Na_2CO_3$	0,36	0,54
1 n NaOH	0,36	0,54
$^1/_2$ n Mannit	6,7	0,28

Auch in Lösungen von Schwefelsäure wurde die Löslichkeit des Äthyläthers bestimmt, um die aussalzende Wirkung dieser Säure kennen zu lernen. Es zeigten sich aber Anomalien, wahrscheinlich durch chemische Wechselwirkung zwischen Äther und Schwefelsäure hervorgerufen, wie bereits für die Kombination Äther-Salzsäure bekannt ist. Infolge dessen besteht auch nicht annähernde Konstanz des Ausdrucks

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 406, 1896.
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 331, 1894.
[3] Diese für 1 norm. Lösungen giltigen Werte habe ich in die Tabelle 6 eingeführt; auch die übrigen Angaben dieser Tabelle beziehen sich auf 1 norm. Salzlösungen.

$\frac{1}{c}\frac{7,8-l_s}{7,8}$ bei wechselnder Konzentration der Schwefelsäure,[1] wie folgende Tabelle erweist.

Tab. 3.

Lösungsmittel.	l_s	$\frac{1}{c}\frac{7,8-l_s}{7,8}$
1 n $^1/_2H_2SO_4$	6,6	0,155
2,5 n $^1/_2H_2SO_4$	0,565	0,112
5 n $^1/_2H_2SO_4$	0,455	0,084

In der Tab. 6 sind die obigen Löslichkeiten mit denen der früher untersuchten Stoffe zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung des Äthers die grösste von den bisher ermittelten ist. Hierauf wird später noch zurückzukommen sein.

Was den *Einfluss der Konzentration des Salzes* betrifft bezw. die Konstanz des Ausdruckes $\frac{1}{c}\frac{7,8-l_s}{7,8}$, so ergaben sich auch beim Äthyläther die gleichen Verhältnisse wie beim Äthylacetat; *es steigt nämlich auch hier der Wert* $\frac{1}{c}\frac{7,8-l_s}{7,8}$ *mit steigender Verdünnung.* Dies geht u. a. aus folgenden Versuchen hervor.

Tab. 4.

Salzlösung.	l_s	$\frac{1}{c}\frac{7,8-l_s}{7,8}$
1 n NaCl	4,5	0,42
0,5 n NaCl	5,9	0,49
0,25 n NaCl	6,7	0,56
1 n $^1/_2Na_2SO_4$	3,7	0,53
$^1/_2$ n $^1/_2Na_2SO_4$	5,4	0,62

[1] Vergl. hierzu auch Mc LAUCHLANS Resultate mit H_2S (l. c. p. 6, 20).

W. OSTWALD hat bei der Besprechung meiner Untersuchung über die Löslichkeit von Äthylacetat in Salzlösung[1] die Vermutung ausgesprochen, dass der eben erwähnte Einfluss der Verdünnung auf die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung die Folge einer Störung sei, und eventuell von der wechselnden Löslichkeit des Wassers im Ester herrühre. Später wird auf diese Konzentrationsfunktion noch einzugehen sein. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass auch die relative Löslichkeitserniedrigung *der Gase*, wo also die erwähnten Störungen nicht möglich sind, mit steigender Verdünnung steigt. Dies zeigen die folgende Berechnung, welche mit den sehr exakten Zahlen von W. ROTH angestellt sind.

Tab. 5.

NaCl Lösung 25°.	α' Stickoxydul.	$\frac{1}{c}\frac{0{,}5752-\alpha'}{0{,}5752}$
1,00	0,4424	0,230
0,66	0,4775	0,255
0,31	0,5190	0,316

Der Einfluss der Konzentration ist sogar quantitativ der gleiche, und es gilt also auch wohl für die gelösten Flüssigkeiten die von Hrn JAHN[2] aufgestellte Formel

$$\frac{l_w - l_s}{c^{2/3}} = K.$$

wenn mit l_w die Löslichkeit in reinem Wasser, mit l_s die Löslichkeit in der Salzlösung und mit c die Konzentration des Salzes bezeichnet wird. Es ist sogar wahrscheinlich, dass auch die festen Körper hiervon keine Ausnahme machen, wenn chemische Wechselwirkung vollkommen ausgeschlossen ist.

Zu einer rationelleren Beziehung gelangt man, wie in anderem Ort zu zeigen ist, wenn man an Stelle der Gesamtkonzentration des Salzes die Konzentration der Ionen in Betracht zieht. Es ist dies durch die Erfahrung gerechtfertigt,

[1] Lehrbuch d. allg. Chem. 2 Aufl. II, 2, p.
[2] Siehe GORDON, Zeitschr. f. phys. Chem. 18,1, 1895.

dass die aussalzende Wirkung von Nichtelektrolyten, also wohl auch des nicht ionisierten Teiles eines Salzes, sehr erheblich schwächer ist, als diejenige der Ionen.

Man findet dann die Beziehung

$$\frac{l_w - l_s}{c_I^{3/4}} = K,$$

d. h. es tritt derselbe Exponent auf, mit welchem die Ionen stets scheinbar in das Massenwirkungsgesetz eingehen.

Das jetzt vorliegende reichere Versuchsmaterial erlaubt nun, zunächst die Reihenfolge der Salze sicherer und vollständiger zu bestimmen als dies früher möglich war, und es kann ferner ein erster Versuch gemacht werden, dieser Reihenfolge einen zahlenmässigen Ausdruck zu geben.

Zu diesem Zweck können natürlich nur solche Resultate verwendet werden, bei welchen die chemischen Wechselwirkungen zwischen Salz und Nichtelektrolyt und Störungen nur von geringem Einfluss sind. Wie ich in Rücksicht hierauf das vorhandene Material abgeteilt habe, ist aus der Tab. 6 ersichtlich. Die Zahlen der ersten 9 Vertikalreihen sind in der 10. Vertikalreihe zusammengefasst. Den Werten dieser letzteren haftet natürlich einige Willkürlichkeit an, da bei ihrer Berechnung den verschiedenen Einzeldaten ungleiches Gewicht zugeteilt werden musste. Indessen bringt diese Reihe die relative aussalzende Wirkung der verschiedenen Salze bis jetzt am besten zum Ausdruck.[1]

Nach Tabelle 6, welche die bereits besprochene auffallende Parallelität in der Wirkung der verschiedenen Salze zeigt, lässt sich aus den Zahlen nichts Allgemeines über den Grad entnehmen, in welchem die *verschiedenen Nichtelektrolyte* — 5 Gase, 2 Flüssigkeiten, 2 feste Körper — beeinflusst werden.

Ein Zusammenhang zwischen der aussalzenden Wirkung der Elektrolyte und einer anderen Eigenschaft derselben ist bis jetzt nicht theoretisch begründet worden. Eine Beziehung zur Lösungswärme liegt unzweifelhaft vor. Den von mir früher nachgewiesenen Zusammenhang der aussalzenden Wirkung mit der Änderung der Dichte in der Lösung hält NERNST neuerdings für wesentlich (Lehrbuch 4 Aufl.).

---

[1] Zum Vergleich sind in den Vertikalreihen 11—16 die Löslichkeitserniedrigungen solcher Stoffe angegeben, bei welchen Störungen, hauptsächlich chemischer Natur, anzunehmen sind.

Tab. 6.

Salz.	H_2.	N_2O.	N_2.	CO_2.	H_2S.	Äthyl-acetat.	Äthyl-äther.	Phenyl-thio-karba-mid.	Phenol.	Mittel.	SO_2 25°.	NH_3 25°.	Anilin.	Brom.	Jod.
NH_4NO_3 . . .	—	—	—	0,03	0,01	—	—	— 0,07	—	0	— 0,07	—	—	—	—
KJ	—	—	—	—	0,02	—	0,26	—	—	0,02	—	0,06	—	—	—
KBr	—	—	—	—	0,055	—	—	—	—	0,05	—	0,10	—	—	—
KNO_3	—	—	—	0,09	0,09	0,12	0,31	0,08	—	0,08	— 0,06	0,14	—	0,15	0,05
$NaNO_3$ . . .	—	—	—	0,10	0,11	—	—	0,10	—	0,10	—	—	—	0,18	0,11
LiCl	0,16	0,214	—	0,17	—	—	0,34	—	—	0,21	—	—	0,23	—	—
KCl	0,20	0,223	—	—	0,147	0,30	0,40	0,24	—	0,23	— 0,10	0,13	0,26	—	—
$1/2BaCl_2$ . . .	—	—	0,32	—	—	—	—	0,25	—	0,24	—	—	—	—	—
$1/2CaCl_2$ . . .	0,21	0,235	—	—	—	—	—	—	—	0,24	—	—	0,17	—	—
NaCl	0,215	0,239	0,34	0,21	0,153	0,34	0,42	0,28	—	0,25	—	0,11	0,29	—	—
$1/2(NH_4)_2SO_4$.	—	—	—	—	0,18	—	—	0,28	—	0,29	— 0,03	0,17	—	—	0,12
$1/2MgSO_4$ . .	0,23	0,293	—	0,30	—	0,39	—	0,32	—	0,31	—	0,23	—	—	—
$1/2ZnSO_4$ . .	0,23	—	—	0,30	—	—	—	—	—	0,31	—	—	—	—	—
$1/2K_2SO_4$ . .	—	—	—	—	0,22	—	—	0,37	0,42	0,32	—	—	—	0,27	0,15
$1/2Na_2SO_4$ . .	0,27	0,298	—	0,32	0,27	0,435	0,53	0,41	—	0,35	0,05	—	—	0,29	0,25
$1/2Na_2CO_3$ . .	0,29	—	—	—	—	—	0,54	0,38	—	0,36	—	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	—	—	0,54	—	—	0,36	—	—	0,47	—	—
Autor	STEINER	ROTH	BRAUN	SETSCHENOW	Mc LAUCHLAN	EULER	EULER	ROTHMUND	ROTHMUND	—	—	—	—	—	—

Eine auffallende Beziehung zur Neutralsalzwirkung bei der Verseifung wird weiter verfolgt.

ROTHMUND sucht wahrscheinlich zu machen, dass der Grad, in welchem sich die Ionen mit dem Lösungsmittel verbinden, die Stärke der aussalzenden Wirkung bedingt, und hebt hervor, dass die Salze, welche am stärksten zur Hydratbildung befähigt sind, auch die Löslichkeit am stärksten erniedrigen. Aber abgesehen von erheblichen Abweichungen von dieser Regel (K_2SO_4, $BaCl_2$, NaOH) bei den Elektrolyten, ist demgegenüber zu betonen, dass auch Nichtelektrolyte gegenseitig ihre Löslichkeit in der gemeinschaftlichen Lösung herabsetzen (Äther, Mannit). ROTHMUNDS Deutung der Erscheinung würde allerdings recht plausibel sein, wenn man, wie dies BILTZ[1] tut, annimmt, dass in Verdünnungen von 0,1—0,5 Normalität 1 Mol. Salz mit 20—40 Molekülen Wasser verbunden ist; diese Annahme ist aber doch wohl erheblichen Bedenken unterworfen.

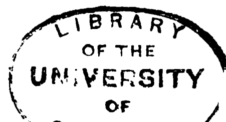
Mehr Förderung als von molekulartheoretischen Betrachtungen dürfen wir für die vorliegenden Erscheinungen wohl von der Kenntnis der sie begleitenden Energieänderungen erwarten. Es taucht auch hier das wichtige Problem auf: In welcher Weise ändert sich die freie Energie der oben besprochenen Systeme beim Lösungsvorgang? Darüber ist bis jetzt nichts bekannt.

II. Zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion.

1. Ein heterogenes System, bestehend aus Wasser und 2 Salzen mit einem gemeinsamen Ion, kommt bekanntlich zu ein und demselben Gleichgewicht, unabhängig von dem Wege auf welchem dieses erzielt wurde; es bildet sich also, von diesem Wege unabhängig, eine gesättigte Lösung von konstanter Zusammensetzung. Die Kenntnis dieser Zusammensetzung ist sowohl für das im vorigen Problem als auch für die Theorie der Salzablagerungen von Bedeutung. Die allgemeine Frage ist die: Wie verdrängen sich zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion aus der gemeinsamen Lösung?

Das Grundprinzip hierfür ist von VAN'T HOFF gegeben[2] und lässt sich auf ideal verdünnte Lösungen ohne weiteres

[1] Zeitschr. phys. Chem. 40, 185, 1902.
[2] I. H. VAN'T HOFF und L. TH. REICHER. Zeitsch. f. phys. Chem. 3, 484, 1889. Siehe auch VAN'T HOFF, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen (TH. PAUL), p. 4 u. ff.



anwenden. Kommt man in das Bereich der verdünnten und mässig verdünnten Lösungen, so treten bekanntlich erhebliche Abweichungen von den einfachen Formeln auf, welche NERNST angegeben hat. Dies geht bereits aus den von A. A. NOYES mitgeteilten Versuchen hervor.

NOYES[1] hat selbst Versuche mit $TlClTlBrO_3$ und TlSCN ausgeführt und hat Berechnungen an 23 Salzpaaren nach Versuchen von KOPP,[2] KARSTEN[3] und RÜDORFF[4] angestellt. Ausserdem erwähnt er noch eine grosse Anzahl Forscher, welche diesbezügliche Versuche angestellt haben, nämlich PFAFF, DIACON, MULDER, von HAUER, PAGE und KEIGHTLEY, DROEZE, SORET, SCHÖNACH, PRECHT und WITTGEN, DITTE, LE CHATELIER, ENGEL und ETARD.

Bezüglich der in folgender Arbeit nicht zitierten Literatur verweise ich auf COMEY, Dictionary of Solubilities.

Trotz dieses scheinbar reichen Zahlenmaterials habe ich eine Ergänzung und Sichtung desselben für die Bearbeitung der vorliegenden Aufgabe unerlässlich erachtet. Wie unbrauchbar z. T. die experimentellen Daten sind, auf welchen NOYES die Prüfung der von ihm besprochenen Löslichkeitsbeziehungen unternommen hat,[5] ging bereits aus den beiden ersten Versuchen hervor, mit welchen ich die Angaben KOPP's kontrollierte. (Die Löslichkeiten der folgenden Zusammenstellung sind wie bei NOYES in g Äquivalenten pro Kilogramm Wasser angegeben.

Tab. 7.

Salze.	Temp.	Löslichk. in reinem Wasser.		Löslichk. bei Gegenwart des anderen Salzes.	
		KOPP (NOYES).	EULER.	KOPP (NOYES).	EULER.
1. KNO_3 . . .	20°	3,08	3,08	2,66	2,975
K_2SO_4 . . .		1,25	—	0,77	0,64
2. KNO_3 . . .	21,5°	3,17	3,27	3,27	1,68
$Ba(NO_3)_2$ . .		0,74	0,72	0,44	0,580

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 241, 1890. — [2] Ann. d. Chem. 34, 260, 1840. — [3] Sitzungsber. preuss. Akad. 1840, 95. — [4] Pogg. Ann. 148, 456, 555, 1873. — [5] Abgesehen von den Löslichkeiten, welche dieser äusserst exakte Experimentator selbst ermittelt hat.

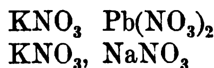
Die von mir angegebenen Werte sind Mittelwerte gut miteinander übereinstimmender Einzelversuche. Die ausserordentlich grossen Abweichungen der Versuche von Kopp sind wohl nicht auf analytische Fehler, sondern auf die ungenügenden Massnahmen zur Erreichung der Sättigung zurückzuführen. Dass auch bei den Versuchen von Rüdorff ähnliche Fehler vorkommen, zeigen z. B. dessen Angaben für die Salzkombination NaCl, KCl. Rüdorff hat die bei 18,8° an diesen beiden Salzen gesättigte Lösung untersucht. Ein Vergleich seiner Resultate mit den gut bestätigten Zahlen von Precht liefert folgendes Bild:

Tab. 8.

Temp.	Salz.	Löslichkeit bei Gegenwart d. anderen Salzes. g Äqu. in 100 g H_2O.	
		Rüdorff.	Precht.
18,8°	KCl	2,11	1,94
	NaCl	5,11	4,99

Auch bei anderen älteren Versuchen von Karsten u. a. waren ähnliche Fehler nicht ausgeschlossen, und ich habe deshalb die Angaben dieser Forscher, soweit sie sich auf die an *zwei* Salzen gesättigten Lösungen beziehen, nicht berücksichtigt. Eine weitere Beschränkung in der Auswahl des hier wiedergegebenen Materials liegt darin, dass mit Ausnahme von $CaSO_4$—Ag_2SO_4 nur solche Salzpaare berücksichtigt sind, welche ohne Krystallwasser krystallisieren. Dadurch ist garantiert worden, dass die untersuchte Erscheinung nicht durch Übersättigungen an etwa neuauftretenden Hydraten und durch Umwandlungen gestört ist.

Nicht wiedergegeben sind hier ferner die Fälle, in welchen durch Doppelsalzbildung die Löslichkeit der beiden Komponenten in der gemeinschaftlichen Lösung grösser gefunden wurde als die Löslichkeit des einzelnen Salzes in Wasser oder in welchen sich die Salze isomorph mischen. Solche Fälle liegen vor bei den Kombinationen:


KNO_3 $Pb(NO_3)_2$
KNO_3, $NaNO_3$

bezw.


KCl, KBr.

2. *Versuche.* Die folgenden 4 Tabellen enthalten die Ergebnisse von 8 Versuchen über gemeinschaftliche Löslichkeit, welche ich an 5 Salzkombinationen angestellt habe.

Zur Erleichterung des Vergleichs mit anderen Angaben und für die später mitzuteilenden Berechnungen sind die von mir ermittelten Konzentrationen in g Äqu. Salz 1) per Liter, 2) per 100 g Wasser, 3) per 1000 g Mol. Wasser (nach dem Beispiel VAN'T HOFFS) ausgedrückt. Davon ausgenommen sind die schwer löslichen Salze $CaSO_4$, Ag_2SO_4, AgAc, deren Kombinationen nur in Tab. 9 aufgenommen sind. In Tab. 11 u. 12 sind die nötigen Löslichkeitsangaben über diejenigen Salze gemacht, deren gemeinschaftliche Löslichkeit ich untersucht habe. Wo nicht eigene Versuche vorliegen, habe ich versucht, die besten Literaturangaben oder deren Mittelwerte aufzunehmen.

Meine Angaben sind mit wenigen Ausnahmen Mittelwerte aus 2—4 Versuchen. Die Genauigkeit ist natürlich bei den verschiedenen Salzen je nach den Löslichkeitsverhältnissen verschieden.

Die Methode zur Herstellung der gesättigten Lösungen war genau diejenige, welche VAN'T HOFF und MEYERHOFFER bei der Untersuchung der Stassfurtersalze anwenden. Erheblicher Überschuss an den Salzen, lebhafte, stunden — tagelange Rührung und Konstanz der Temperatur auf $^1/_{10}°$ verbürgen die Einstellung des wirklichen Gleichgewichts.

Besonderes Gewicht wurde auf die Reinheit der angewandten, von Kahlbaum bezogenen Salze gelegt, welche sämtlich mehrfach umkrystallisiert wurden.

Die analytischen Methoden waren die gebräuchlichen im Lehrbuch von FRESENIUS angegebenen. Teils wurden der Gesamtsalzgehalt und eine Komponente, teils der Gesamtsalzgehalt und jede der beiden Komponenten besonders bestimmt.

Die spezifischen Gewichte sind nur mit 3 Dezimalen angegeben; es ist schwierig, dieselben für gesättigte Lösungen höherer Konzentration genauer zu ermitteln; die dritte Dezimale kann aber auf etwa eine Einheit garantiert werden.

Tab. 9.

Salze.	Temp.	In 1000 cc Lösung: g Salz Totalmenge.	In 1000 cc Lösung: g Salz.	In 1000 cc Lösung: g Äqu. Salz.	In 100 g Lös. g Salz.	Spez. Gew.
KNO_3	15°	267,2	216,5	2,139	22,94	1,165
K_2SO_4			50,7	0,582		
KNO_3	25°	356,2	308,5	3,049	29,43	1,210
K_2SO_4			47,66	0,547		
KNO_3	17°	183,35	124,2	1,228	16,37	1,120
$Ba(NO_3)_2$			59,1	0,452		
KNO_3	30°	302,3	213,6	2,111	25,40	1,191
$Ba(NO_3)_2$			88,7	0,678		
$Ba(NO_3)_2$	17°	418,1	32,20	0,246	30,985	1,350
$Pb(NO_3)_2$			385,9	2,332		
$CaSO_4$	17°	9,55	2,31	0,0340	0,9473	1,0083
Ag_2SO_4			$7,23_5$	0,0464		
$CaSO_4$	25°	10,72	2,61	0,0383	1,062	(1,010)
Ag_2SO_4			8,11	0,0520		
Ag_2SO_4	17°	12,25	3,95	0,0253	1,214	1,0094
AgAc			8,30	0,0497		

Tab. 10.

Salze.	Temp.	100 g Wasser lösen: g Salz Totalmenge.	100 g Wasser lösen: g Salz.	100 g Wasser lösen: g Äqu. Salz.	1000 g Mol. H_2O lösen g Aequ. Salz.
KNO_3	15°	29,77	24,12	0,2383	42,95
K_2SO_4			5,65	0,06481	11,68
KNO_3	25°	41,70	36,12	0,3570	64,32
K_2SO_4			5,58	0,0640	11,53
KNO_3	17°	19,57	13,26	0,1310	23,61
$Ba(NO_3)_2$			6,31	0,0483	8,70
KNO_3	30°	34,03	24,04	0,2376	42,80
$Ba(NO_3)_2$			9,99	0,0764	13,77
$Ba(NO_3)_2$	17°	44,90	3,458	$0,0264_5$	$4,76_5$
$Pb(NO_3)_2$			41,44	$0,250_5$	45,12

Tab. 11.

Salz.	Temp.	In 1000 cc Lösung g Salz.	g Äqu. Salz.	In 100 g Lös. g Salz.	Spez. Gew.	Autor.
KNO_3 . .	25°	217,0	2,144	27,43	1,190	EULER.
$Ba(NO_3)_2$.	15°	77,47	0,593	6,67	1,062	»
$Pb(NO_3)_2$.	17°	485,1	2,931	34,54	1,405	»
$CaSO_4$ 2 aqu. . .	17°	2,10	$0,030_9$	0,210	—	EULER.[1]
	19,94°	$2,03_6$	0,0300	—	—	W. BÖTTGER.[2]
	25°	2,13	0,031	0,213	—	EULER.[1]
	25°	—	0,0307	—	—	HULETT.[3] KOHLRAUSCH.[4]
Ag_2SO_4 . .	17°	7,707	0,0494	0,7655	—	EULER.
	18°	—	0,0466	—	—	WRIGHT u. THOMPSON.[5]
	25°	—	0,0514	—	—	DRUCKER.[6]
AgAc . .	25°	11,18	0,0669	—	—	H. GOLDSCHMIDT.[7]
AgAc . .	17°	9,82 extrap.	0,0588	—	—	

Tab. 12.

Salz.	Temp.	100 g Wasser lösen g Salz.	g Äqu. Salz.	1000 g Mol. H_2O lösen g Äqu. Salz.	Autor.
KNO_3	15°	26,0	0,257	46,3	GMELIN-KR.
»	17°	28,2	0,279	50,2	»
»	25°	37,3	0,369	66,4	»
»	25°	37,79	0,3735	67,3	EULER.
»	30°	44,5	0,440	$79,2_5$	GMELIN-KR.
K_2SO_4	15°	10,3	0,118	21,3	NORDENSKJÖLD.[8]
»	25°	11,6	0,133	24,0	»
$Ba(NO_3)_2$	15°	7,87	0,0602	10,85	EULER.
»	17°	8,54	0,0653	11,77	GMELIN-KR.
»	17°	8,32	0,0636	11,47	EULER.
$Pb(NO_3)_2$	17°	52,76	0,3188	57,45	EULER.

[1] Durch Wägung bestimmt.
[2] Zeitschr. phys. Chem. 46 (Jubelb.) 521. 1903.
[3] Zeitschr. phys. Chem. 37, 385. 1901.
[4] Zeitschr. phys. Chem. 44, 197. 1903.
[5] Phil. Mag. [5], 17, 288.
[6] Zeitschr. anorg. chem. 28, 361, 1901.
[7] Zeitchr. phys. Chem. 25, 93. 1898.
[8] Pogg. Ann. 136, 314.

Wie bereits oben erwähnt, sind die in früheren Arbeiten angegebenen Resultate zum grossen Teil nicht einwandfrei. Die Art, in welcher die Lösungen hergestellt wurden, garantieren in keiner Weise, dass dieselben bei der Temperatur der Probenahme wirklich an beiden Salzen gesättigt waren. Es ist natürlich die Richtigkeit einer Reihe der von RÜDORFF gefundenen oder im Handbuch von GMELIN-KRAUT[1] angeführten Resultate nicht ausgeschlossen und teilweise sogar wahrscheinlich; aber ohne Nachprüfung halte ich dieselben als Grundlagen zu weiteren Berechnungen nicht geeignet. Ich beschränke mich deshalb auf die Verwendung der nachstehenden Angaben. Den Daten von KARSTEN kommt natürlich eine viel geringere Genauigkeit zu, als denjenigen von VAN'T HOFF-MEYERHOFFER und von NICOL;[2] doch dürften sie sich von der Wahrheit nicht zu weit entfernen; KARSTENS umgerechnete Ziffern sind der Arbeit von NOYES entnommen.

Tab. 13.

Salze.	Temp.	100 g Wasser lösen g Äqu. Salz		1000 g Mol. H_2O lösen g Äqu. Salz		Autor.
		allein.	in d. Mischung.	allein.	in d. Mischung.	
KCl	20°	0,463	0,187$_5$	83,29	37,77	W. W. J. NICOL.
NaCl		0,614	0,522	110,48	93,94	
KCl	25°	0,488	0,216	88	39	VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.
NaCl		0,616	0,494	111	89	
KCl	20°	0,463	0,4402	83,29	79,25	W. W. J. NICOL.
KNO_3 . . .		0,3077	0,1874	55,39	32,98	
NaCl	20°	0,614	0,4258	110,48	76,62	W. W. J. NICOL.
$NaNO_3$ . . .		1,031	0,6418	185,62	115,5	
KCl	25°	0,488	0,466	88	84	VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.
K_2SO_4 . . .		0,133	0,0167	24	3	
KCl	18,7°	0,460	0,218	82,9	39,28	KARSTEN.
NH_4Cl . . .		0,680	0,558	122,5	100,55	
NaCl	18,7°	0,615	0,451	110,8	81,27	KARSTEN.
NH_4Cl . . .		0,680	0,412	122,5	74,24	
NaCl	18,7°	0,615	0,428	110,8	77,12	KARSTEN.
$NaNO_3$ . . .		1,02	0,622	183,8	112,1	

[1] Handbuch d. anorg. Chem. 6. Aufl. Heidelberg 1872.
[2] Phil. Mag. [5] *31*, 369, 1891.

CH. TOUREN gibt seine Resultate in g Molekülen pro Liter Lösung an. Ich habe keine Gelegenheit gehabt, dieselben zu prüfen, und lasse sie, soweit sie sich auf wasserfreie Salze beziehen, in Tab. 14 folgen.

Tab. 14.

Salze.	Temp.	g Mol. Salz pro Liter Lösung. in reinem Wasser.	g Mol. Salz pro Liter Lösung. bei Gegenwart d. anderen Salzes.
KNO_3	14,5°	2,228	1,220
KCl		3,865	3,582
KNO_3	25,2°	3,217	1,805
KCl		4,188	3,70
KNO_3	25,2°	3,217	1,504
KBr		4,761	4,375
KNO_3	25,2°	3,217	0,54
K_2CO_3		—	4,56

ETARD[1] hat seine Ergebnisse, welche sich auf g Salz pro g Lösung beziehen, hauptsächlich in Kurven leider in recht kleinem Massstab mitgeteilt; sie müssen im Original nachgesehen werden; seine Untersuchungen beziehen sich auf die Kombinationen zwischen KCl, KBr und KJ.

Schliesslich wären noch die Versuche von ENGEL[2] an Lösungen von Chloriden und Salzsäure zu erwähnen, welche indessen wegen der allzu hohen Konzentrationen nicht berechnet worden sind.

[1] C. r. *109*, 740; *110*, 186.
[2] Ann. chim. phys. (6) *13*, 132, 349, 370; *17*, 338.

Tryckt den 29 februari 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Über die Konstitution unserer Isonitroso-Nitrosamino-Verbindungen und deren Derivate.

Von HANS und ASTRID EULER.

Mitgeteilt am 13. Januar 1904 von P. T. CLEVE.

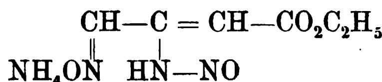
In einer in diesem Archiv unlängst veröffentlichten Arbeit[1] haben wir mitgeteilt, dass bei der Einwirkung von Amylnitrit auf β-Aminocrotonsäureester in ätherischer Lösung sich das Ammoniumsalz einer Nitroso-Isonitrosoverbindung $C_6H_{12}N_4O_4$ bildet und zwar nach folgender Gleichung:



$$C_6H_{11}NO_2 + 2\,C_5H_{11}NO_2 + NH_3 = C_6H_{12}N_4O_4 + 2\,C_5H_{11}OH.$$

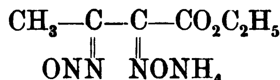
In diesem Ammoniumsalz der Säure $C_6H_9N_3O_4$ liess sich das Ammonium durch die Metalle Kalium und Zink ersetzen und ausserdem wurden durch Behandeln mit überschüssigen Basen Salze erhalten in welchen *zwei* Metalläquivalente auf den gleichen Gehalt an Kohlenstoff kommen.

Diese letzten Salze haben uns veranlasst, für das obige Ammoniumsalz die Konstitution



anzunehmen und hiervon ausgehend die Konstitution aller übrigen Derivate abzuleiten.

An anderer Stelle[2] haben wir indessen schon auf die an und für sich ebenso wahrscheinliche Formel

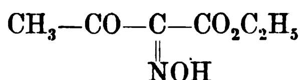


[1] K. Sv. Vet.-Akad. Arkiv f. Kemi etc. Bd 1, 111. 1903.
[2] Berichte d. d. chem. Ges. 36, 4246, 1903.

hingewiesen, aber dieselbe noch nicht angenommen, da sich Schwierigkeiten ergaben, die Salze mit 2 Äquivalenten Metall hieraus in einfacher Weise zu erklären.

Neuere Versuche haben uns indessen von der Richtigkeit dieser letzteren Formel überzeugt. Der Konstitutionsbeweis, welchen wir durch diese Versuche erbracht zu haben glauben, sei deshalb den folgenden Erörterungen vorangestellt.

Wir haben l. c. gezeigt, dass das Ammoniumzalz $C_6H_{12}N_4O_4$ mit salpetriger Säure einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_9NO_4$ bildet. Die Identität dieses Körpers mit dem von V. Meyer dargestellten Isonitrosoacetessigesters



steht schon mit den früher angegebenen Beobachtungen durchaus in Übereinstimmung und wird vollends durch unsere neuen Versuche ausser Zweifel gestellt.

1. Unser Körper schmolz bei etwa 50°. Da dieser Körper an der Luft sehr leicht zerfliesst, so ist der Abweichung unserer Beobachtung von der Angabe V. Meyers 52°—54° keine Bedeutung beizumessen.

2. Von den übrigen Eigenschaften ist besonders das charakteristische Verhalten gegen Alkali ganz analog. Die Verbindung wird durch Alkalien mit gelber Farbe gelöst, und die Lösung wird beim Ansäuern sofort wieder entfärbt, und zwar ohne Gas* zu entwickeln.

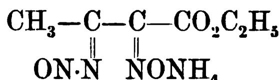
3. Lässt man in alkoholischer Lösung ein Molekül unserer Isonitrosoverbindung auf ein Molekül salzsaures Phenylhydrazin auf dem Wasserbade einwirken, so wird eine Lösung erhalten, welche nach Auskrystallisiren unveränderten Phenylhydrazinsalzes bei weiterem Einengen gelbe Nadeln abscheidet. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigen dieselben den Schmp. 150° (uncorr.) und sind demnach als das *4-Isonitroso-3-methyl-1-phenylpyrazolon* anzusprechen, welches in gleicher Weise aus dem V. Meyer'schen Produkt entsteht.

Indem sich also unsere Isonitrosoverbindung als α-Iso-

* Dieses Ausbleiben der Gasentwicklung unterscheidet unseren Körper von demjenigen Isomeren, welchen M. Jovitschitsch aus Isonitrosoacetessigester dargestellt hat, und welchen dieser Autor als syn-Isonitrosoacetessigester im Gegensatz zu der V. Meyer'schen Anti-Verbindung betrachtet. (Vergl. Berichte d. d. chem. Ges. 28, 2683, 1895.)

nitrosoacetessigester erweist, lässt sie in Bezug auf die Konstitution der anderen Derivate folgende Entscheidung zu:

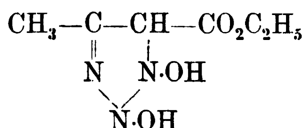
Dem Ammoniumsalz $C_6H_{12}N_4O_4$ kommt, wie bereits eingangs erwähnt, die Formel



zu, und demgemäss ist dasselbe als Ammoniumsalz des *α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureesters* zu bezeichnen.

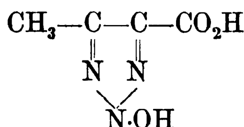
Ohne weiteres ergibt sich hieraus die Formulierung der selbst nicht isolierten freien Säure und der dargestellten Salze $C_6H_8N_3O_4Me$. Dagegen ist die Konstitution der Salze mit zwei Äquivalenten Metall erst durch weitere Versuche festzustellen welche Prof. E. Knoevenagel übernommen hat. Eine Möglichkeit diese Salze zu deuten, ergibt sich, wenn man annimmt, dass in diesen Körpern bereits Reduktionsprodukte vorliegen.*

Es ist ferner früher gezeigt worden, dass das Ammoniumsalz Schmp. 170° durch Behandeln mit Zink und Essigsäure in das Zinksalz einer cyklischen Säure $C_6H_{11}N_3O_4$ unter Reduktion übergeführt werden kann. Für die letztere Säure ergibt sich jetzt folgende Struktur:



und sie ist somit ein *Methyl-dioxy-triazolin-carbonsäureester.*

Dieser Körper verliert beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck ein Molekül Äthylalkohol und geht durch Hydrolyse und Wasserabspaltung in die neue Säure $C_4H_5N_3O_3$ über, welcher die entsprechende Konstitution zuzuschreiben ist:

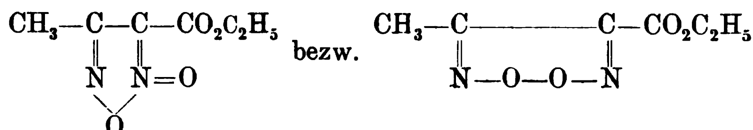


Es hat sich also *Methyl-oxy-triazol-carbonsäure* gebildet.

---

* Vergleiche aber das Kupfersalz des α-α-Dibromaccetessigesters $C_6H_7O_3Br_2cu$.

Aus dem α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester haben wir mit Bromwasserstoffsäure einen Körper $C_6H_8N_2O_4$ dargestellt, für welchen jetzt eine der beiden Konstitutionsformeln folgt:



Die letztere der beiden Formeln hat JOVITSCHITSCH[1] für den Körper aufgestellt, welchen er aus Diisonitrosobuttersäureester durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten hat. Diesen Körper beschreibt der Autor als ein gelbes Öl, das bei 240°—242° siedet.

Dieser Siedepunkt schien mit dem von uns gefundenen Schmelzpunkt 90° nicht unvereinbar.

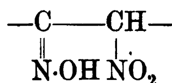
Um uns zu überzeugen, ob nicht JOVITSCHITSCH's Körper mit dem von uns beschriebenen identisch sei, haben wir ersteren nach der Vorschrift des Entdeckers dargestellt. Der aus Acetessigester bereitete, von Oximidomethylsynoxazolon völlig befreite Diisonitrosobuttersäureester wurde in Salpetersäure spec. Gew. 1,2 gelöst und fiel bei der Abkühlung in schneeweissen Krystallen aus. Beim Erwärmen der Lösung schied sich unter Gasentwickelung das Oxydationsprodukt Peroxydiisonitrosobuttersäureester als gelbes Öl ab, dessen Siedepunkt in Übereinstimmung mit JOVITSCHITSCH's Angaben befunden wurde.

Dieses Öl konnte nach sorgfältigem Trocknen auch bei mehrwöchentlichem Stehen im Exsikkator nicht zur Krystallisation gebracht werden und liess sich also nicht mit unserer Verbindung identifizieren. Wir müssen somit unsere Verbindung — unter der Veraussetzung, dass JOVITSCHITSCH seinen Körper richtig formuliert hat — als Furazanderivat betrachten. Diese Konstitution wird auch zufolge der Bildungsweise durch Oxydation von α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester wahrscheinlich. Sowohl der α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester als das eben besprochene Reaktionsprodukt zeigen nahe Beziehungen zu den Pseudonitrositen. WIELAND[2] hat neuerdings gefunden, dass dieselben leicht

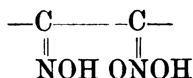
[1] Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2679, 1895. Die Säure dieses Esters hat A. ANGELI dargestellt. Siehe Ber. d. d. chem. Ges. 26, 594, 1893.

[2] Ann. d. chem. 329, 241, 1903.

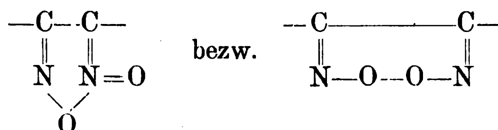
in 2 Moleküle Nitroxime zerfallen, welche die Atomgruppierung



enthalten und unter dem Einfluss der Alkalien in die isomere Form



übergehen. Nach dem Ansäuern entstehen hieraus Glyoximperoxyde, für welche ebenfalls die Wahl zwischen den beiden Strukturen

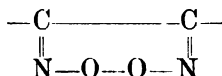


noch frei steht.

Diese Verbindungen, welchen indessen meistens die letztere Struktur zugeschrieben wird, entstehen hauptsächlich durch vorsichtige Oxydation von Glyoximen.

In einigen Fällen sind dieselben neben Nitrositen durch Addition von salpetriger Säure an die Kette $—CH{=}CH{\cdot}CH_3$ dargestellt worden.*

Hervorgehoben soll werden, dass bis jetzt noch kein entscheidender Beweis für die Anwesenheit der Atomgruppierung

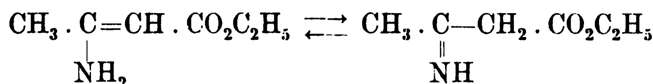


in den Glyoximperoxyden erbracht worden ist. (Vergl. H. WIELAND l. c.) Es sei demgemäss hier nur die Verschiedenheit unseres Körpers von dem besprochenen Glyoximperoxyd konstatiert.

Der α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester stellt sich am einfachsten als Derivat des Iminobuttersäureesters dar.

* P. TOENNIES, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1845, 1880. — Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2982, 1887.

Andererseits hat eine frühere Untersuchung über die Einwirkung von salpetriger Säure auf letzteren Ester in wässriger Lösung wahrscheinlich gemacht, dass hier dieser Körper in der Aminform reagierte.* Da nun der obige Körper in ätherischer Lösung entstanden war, so schien es möglich, dass bei diesen beiden Reaktionen eine tautomerisierende Wirkung der Lösungsmittel zur Erscheinung gekommen war, dass also der Körper



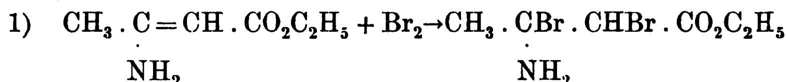
in Wasser in der *Aminform*, in Äther, einem Lösungsmittel von bedeutend niedrigerer Dielektricitätskonstante, in der *Iminform* reagierte.

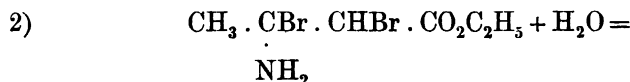
Um diese Annahme zu prüfen, haben wir das Verhalten des Aminocrotonsäureesters in ätherischer Lösung gegen Brom untersucht. Die momentane Entfärbung der Bromlösung gilt ja gewöhnlich als Reaktion auf Äthylenbindungen.

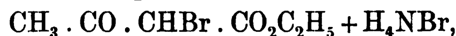
Es hat sich hierbei herausgestellt, dass Brom von Aminocrotonsäureester in ätherischer Lösung bei Ausschluss von Feuchtigkeit ebenso wie von einer ungesättigten Verbindung aufgenommen wird.

I. Bei Zusatz von 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Aminoester entsteht ein sehr dickflüssiges bräunliches Öl, welches in trockener Luft einige Zeit haltbar ist, aber bei Zusatz von Wasser oder Alkohol schnell Bromammonium abspaltet. Nebenbei entsteht der α-Monobromacetessigester.

Diese Vorgänge finden in folgenden Formeln ihren Ausdruck:

1) 

2) 



d. h. es entsteht primär ein Dibromadditionsprodukt, welches in Gegenwart von Wasser sofort in Bromammonium und Monobromacetessigester zerfällt.

* Ber. d. d. chem. Ges. 36, 388, 1903.

Die Spaltung zeigt sich sehr deutlich beim Auflösen des erwähnten dicken Öles in Alkohol. Die anfangs klare Lösung scheidet schon beim Stehen in der Kälte Salz ab, aber besonders beim Erwärmen fällt das Salz nach wenigen Augenblicken massenhaft aus.

Bei der Schwierigkeit, das zersetzliche Öl in reinem Zustand zu erhalten, konnten die Analysen nur Annäherungswerte geben.

Ber. für $C_6H_{11}NO_2Br_2$ . . . . Br 55,3 %
Gef. . . . . » 52,9 %

Für das mit Wasser entstehende Zersetzungsprodukt H_4NBr berechnet sich 33,9 %, während 25 % Salz aus den Wasserauszug gewonnen wurden.

II. Lässt man 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Aminoester einwirken, so entsteht analog ein gesättigtes Produkt $C_6H_{10}NO_2Br_3$, welches mit Wasser den α-Dibromacetessigester liefert; derselbe wurde durch sein Kupfersalz identifiziert.

Analyse des aus Alkohol umkrystallisierten Salzes.

Ber. für $(C_6H_7Br_2O_3)_2$ Cu . . CuO 12,5 %
Gef. . . . . » 12,0 %

III. Bei vollkommener Sättigung mit Brom, wozu 3 Mol. Brom verbraucht werden, wird das Öl wieder dünnflüssig und liefert dann nach Auskochen mit Wasser Tribromacetessigester. Letztere Verbindung liefert kein Kupfersalz. In der That wurde das Öl aus einer alkoholischen Lösung durch Zusatz von wässrigem Kupferacetat wieder unverändert ausgeschieden.

Analyse:

Ber. für $C_6H_7Br_3O_3$ . . . . . Br 65,4 %
Gef. . . . . » 60,7 %

Auf eine weitere Reinigung des Öles wurde verzichtet, so dass vorläufig die angegebenen Analysenwerte genügen müssen.

In sämtlichen diesen Fällen entstehen aus Aminocrotonsäureester primär bromreichere Additionsprodukte, welche

mit Wasser unter Zersetzung und Verlust von Bromammonium die aus Acetessigester unter den gleichen Umständen direkt sich bildenden Verbindungen liefern.*

Es hat sich also ergeben, dass β-Aminocrotonsäureester gegen Brom auch in ätherischer Lösung so verhält, als ob er eine Äthylenbindung enthielte.

Der Vergleich mit der Reaktion des Aminocrotonsäureesters mit Amylnitrit, ebenfalls in ätherischer Lösung, zeigt, dass dieser Ester in der Art tautomerer Verbindungen zu reagieren vermag.

Der Umstand, dass auch der Acetessigester in ätherischer Lösung augenblicklich mit Brom reagiert, wird hiergegen nicht eingewendet werden können. Im Gegenteil vermag die oben besprochene Analogie im Verhalten der beiden Ester auch das Verhalten des Acetessigesters gegen Brom zu beleuchten: Auch der Acetessigester wird primär das Brom in der Enolform addieren, worauf sekundär die Abspaltung von Bromwasserstoffsäure erfolgt; die Spaltung tritt beim Acetessigester noch leichter ein, als beim Aminocrotonsäureester.

Wir gelangen hiermit zu einer guten Bestätigung der interessanten Entwicklungen von *Nef*.

Stockholms Högskola, Chemisches Laboratorium.

---

* Ein Bromsubstitutionsprodukt, in welchem sich 1 Bromatom im Molekül des Aminocrotonsäureesters befindet und zwar am *Stickstoffatom*, hat R. BEHREND beschrieben. Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 33, 265, 1900.

Tryckt den 22 februari 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Arsenikundersökningar

af

JOHN KÖHLER.

Med 5 figurer i texten.

(Meddeladt den 10 februari 1904 genom P. KLASON.)

I. Kvantitativ metod för bestämmande af små arsenikmängder i tapeter, tyger m. m.

Uti en föregående uppsats[1] hafva KLASON och förf. visat, att den jodometriska metoden till bestämning af små arsenikmängder gifvit goda resultat, då prof företagits å rena arseniklösningar. Vid närvaro af organiska ämnen, som vid oxidation kunna gifva upphof till icke flyktiga syror, har metoden däremot visat sig osäker, då dessa organiska ämnen eller deras sönderdelningsprodukter medföljt arseniken vid destillationen och sedermera influerat vid titreringen.

För undvikande af dessa svårigheter har metoden på flera sätt varierats. Så hafva försök gjorts att förnya destillationen af indunstningsresten, sedan densamma oxiderats[2]. Man skulle ju ock kunna vänta, att mindre kraftigt verkande oxidationsmedel än salpetersyra, exempelvis vätesuperoxid, skulle lämna de organiska beståndsdelarna orörda och blott öfverföra arseniktrikloriden till arseniksyra. Intetdera af försöken lämnade emellertid tillfredsställande resultat. Slutligen utfälldes arseniken enligt REINSCHS metod å rullar af kopparnät, hvarifrån den utlöstes med ammoniak och vätesuperoxid och därefter destillerades med saltsyra[3]. Ehuru detta försök endast omfattade rena arseniklösningar, erhöllos därvid i motsats till föregående försök något för låga värden, hvilket visade, att arseniken ej fullständigt utfällts.

[1] Bihang till K. Vet. Akad. Handl., Bd. 28, Afd. II. N:o 4.
[2] Jfr Svensk Kemisk Tidskrift 1903, n:o 2.
[3] » » » ». » , » 1.

På grund af berörda brist hos den jodometriska metoden att i närvaro af organiska ämnen ej gifva fullt tillförlitliga resultat har följande titrimetriska metod till bestämmande af små arsenikmängder utarbetats, som, såvidt framgår af hittills gjorda försök, visat sig oberoende af närvaron af organiska ämnen. Grundtanken i den nya metoden är det sedan gammalt kända förfarandet att reducera arseniksyra med svafvelsyrlighet samt att genom titrerad jodlösning sedan oxidera densamma. Det föreliggande profvet underkastas alltså SCHNEIDER-destillation, hvarvid destillatet upptages i salpetersyra och därefter indunstas samt oxideras med permanganat till förstörande af möjligen medföljande organisk substans. Det så oxiderade profvet reduceras med svafvelsyrlighet. Öfverskottet af densamma aflägsnas, och den återstående arseniksyrligheten bestämmes kvantitativt genom titrering med jodlösning.

Här nedan lämnas redogörelse för metodens olika moment samt visas den grad af noggrannhet, hvarmed de kunna utföras.

Reduktion af ren arseniksyra med svafvelsyrlighetsvatten i närvaro af något svafvelsyra.

Reduktionen bör ske under uppvärmning, dock ej full vattenbadsvärme, emedan i sådant fall svafvelsyrligheten bortgår, innan den hunnit reducera. Lämpligast tyckes vara att hålla temperaturen c:a 60°—70°, tills svafvelsyrligheten i det närmaste bortgått, och sedan öka temperaturen till 100° och indrifva profvet för fullständigt afdrifvande af svafvelsyrligheten till så nära torrhet, som närvaron af svafvelsyran tillåter[1]. Reduktionsförfarandet med svafvelsyrlighet upprepas två gånger. Sedermera löses indunstningsresten i vatten, neutraliseras med bikarbonat samt titreras med *n*/500 jodlösning (1 kbcm.—0,075 mg. arsenik).

Svafvelsyran tillsättes dels för att underlätta själfva reduktionen och dels för att hindra lösningen af arseniksyrlighet att vid afdunstningen fullständigt intorka. För att pröfva, huruvida detta senare är fallet, gjordes följande försök (tab. I). Lösningar af arseniksyrlighet, försatta med svafvelsyra, indunstades å vattenbad samt titrerades därefter med jod.

[1] Denna indrifning är så mycket viktigare, när svafvelsyrlighetsvattnet blir gammalt, som svafvelsyrligheten med tiden tyckes bilda någon förening, som fortfarande inverkar på jod, men som är svårflyktigare än svafvelsyrligheten själf.

Tabell I.

N:r.	Tillsatt As_2O_3 lösn. kbcm.	Tillsatt H_2SO_4 30 % kbcm.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod kbcm.	Arsenik i mg.		
				Tillsatt.	Funnen.	Diff.
1	10,0	1	10,05	0,750	0,748	— 0,002
2	10,0	1	10,00	0,750	0,744	— 0,006

Den för reduktion af en viss mängd arseniksyra behöfliga mängden svafvelsyrlighetsvatten beror naturligtvis på dettas halt af svafvelsyrlighet. I fall lösningen är mättad och arsenikmängden relativt ringa, kan det till och med vara nog med endast en behandling. I profven n:ris 4—6 (tab. II) har den indunstade lösningen af arseniksyra behandlats en gång med 3 kbcm. svafvelsyrlighetsvatten, hvaremot alla de öfriga profven behandlats 2 gånger med 5 kbcm. hvarje gång. Den tillsatta svafvelsyremängden utgjorde för samtliga prof 0,5 kbcm. 30-procentig syra.

Tabell II.

N:r.	Tillsatt As i mg.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod kbcm.	Funnen As i mg.	Differens.
1	0,054	0,62	0,046	— 0,008
2	0,393	5,30	0,397	+ 0,004
3	»	5,30	0,397	+ 0,004
4	0,570	7,30	0,547	— 0,023
5	»	7,54	0,565	— 0,005
6	»	7,65	0,573	+ 0,003
7	0,655	8,95	0,671	+ 0,016
8	»	9,00	0,675	+ 0,020
9	1,310	17,30	1,297	— 0,013
10	»	17,50	1,312	+ 0,002
11	1,674	22,15	1,661	— 0,013
12	»	22,20	1,665	— 0,009
13	1,710	22,95	1,721	+ 0,011
14	»	22,85	1,713	+ 0,003

Titreringen måste ske omedelbart efter reduktionen, ty annars erhållas för låga värden på grund af arseniksyrlighetens oxidation. Ett prof, som efter reduktionen fått stå 14 timmar olöst i öppen skål, gaf vid titreringen endast 0,720 mg. arsenik i stället för 1,674 mg.

Vid försök att ersätta svafvelsyrlighetsvattnet med neutralt natriumsulfit och svafvelsyra visade sig svårighet att så fullständigt sönderdela sulfitet, att icke rester af detsamma sedermera verkade störande vid titreringen, oaktadt stort öfverskott af syran användes och profven indunstades till nära torrhet; att införa salter i profvet torde ock vara olämpligt. Till försöken (tab. III) användes 20-procentig sulfitlösning och 30-procentig svafvelsyra. (6,7 kbcm. af sulfitlösningen motsvara ungefär 3 kbcm. mättad svafvelsyrlighetslösning.)

Tabell III.

N:r.	Na_2SO_3 kbcm.	H_2SO_4 kbcm.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod kbcm.
1	6,7	1,8	1,50
2	6,7	2,3	1,30
3	6,7	3,4	0,50
4	3,0	3,0	0,15
5	6,0	3,5	0,12
6	1,0	1,0	0,12

Jodens inverkan på reduktionsprodukterna af permanganat, försatt med svafvelsyrlighet.

Som reduktionsmedel till affärgande af permanganat användes till en början oxalsyra med godt resultat. För att förenkla förfarandet ersattes sedan oxalsyran med svafvelsyrlighet. Då emellertid möjligen den genom permanganatets inverkan på svafvelsyrligheten bildade ditionsyran kunde inverka vid jodtitreringen, måste detta förhållande undersökas. Häraf framgick, att visserligen ett par droppar af jodlösningen åtgingo, innan den blå färgen framträdde, men detta förhållande var oberoende af permanganatet och öfriga reagens, då

enbart vatten, försatt med stärkelse, fordrade samma jodmängd, innan indikationen framträdde.

Här bör äfven anmärkas, att indikationen håller sig i motsats till hvad fallet är, då permanganatet fått inverka på organisk substans. I detta senare fall är indikationen betydligt hastigare öfvergående. Detta synes dock stå i samband med huru pass grundlig den föregående oxidationen varit.

Graden af noggrannhet, som genom förut beskrifna operationer äfven vid närvaro af organisk substans kan uppnås, framgår af nedan omförmälda af professor C. Mörner utförda försök.

»Några försök med Köhlers (SO_2—) metod.

I. Ang. några *detaljer* vid utförandet.

1) Vid SO_2— behandlingens »tidigare skede» värmdes:
   1:sta gången under 3/4 tim. vid 55—65° (10 kbcm.).
   2:dra » » 1/2 » » » (5 d:o).
2) SO_2-lösningen innehöll c:a 7 % SO_2.
3) I profven n:ris 5—13 fick slutliga resten stå 6 min. vid c:a 105° (toluolbad); i de 4 första profven blott vattenbadsintorkning.
4) Slutliga resten löstes i 15 kbcm. vatten; tillsats af 1 kbcm. 0,5 % stärkelseklister och 1 struken tesked bikarbonat.
5) Korrektion för reagensen 0,1 kbcm. *n*/500 jodlösning. (I profven n:ris 8—13 tillsats af 0,02 gr. drufsocker i hvarje prof samt *dubbla* mängden SO_3 och kamäleon jämte bikarbonat; för *dessa* prof var korrektionen 0,2 kbcm.)

II. *Resultat.*

N:r.	Tillsatt As mg.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod efter korrig. kbcm.	Funnen As mg.	Diff.
1	0,38	5,1	0,38	± 0,00
2	0,25	3,5	0,26	+ 0,01
3	0,14	2,0	0,15	+ 0,01
4	0,06	0,9	0,07	- 0,01
5	0,29	3,9	0,29	± 0,00

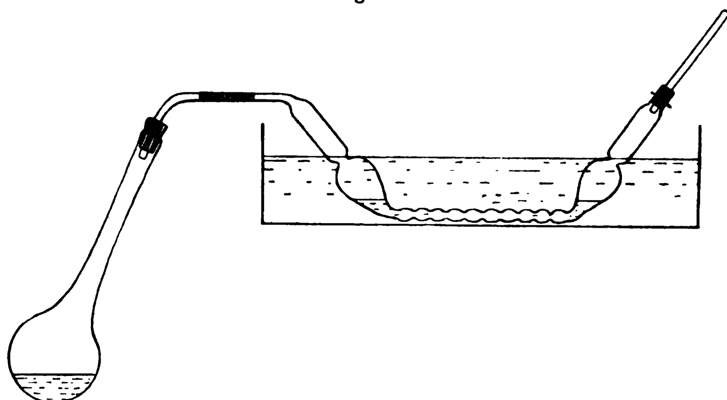
N:r.	Tillsatt As mg.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod efter korrig. kbcm.	Funnen As mg.	Diff.
6	0,19	2,6	0,19	± 0,00
7	0,10	1,4	0,10	± 0,00
8	0,38	4,9	0,37	— 0,01
9	0,25	3,3	0,25	± 0,00
10	0,14	1,9	0,14	± 0,00
11	0,06	0,9	0,07	+ 0,01
12	0,29	3,7	0,28	— 0,01
13	0,19	2,6	0,19	± 0,00

Uppsala 14/1 1904.

Carl Th. Mörner.»

Destillerade prof.

Fig. 1.



Apparat.

Långhalsad kolf (300 kbcm.) med gummipropp, knäböjdt glasrör, ligatur, kulrör (som ligger i en behållare med ständigt rinnande vatten). Kulröret är i motsatta ändan försedd med kork och smalt glasrör för att hindra stänk (fig. 1).

Reagens:

75 kbcm. saltsyra[1] eg. v. 1,19

2,5 gr. ferrosulfat.

[1] Vid destillation af större ullprof och andra ämnen, som lätt uppsuga saltsyran, måste syremängden ökas, ty annars uppstår lätt sugning strax i början af destillationen.

I förlaget:

20 kbcm. vatten,

5 kbcm. konc. salpetersyra.

I hvarje fall har anteckning gjorts öfver gången af destillationen såsom

1) när kolfhalsens öfversta del blifvit het[1],

2) tid för destillationen,

3) mängden öfverdestillerad vätska.

Destillationen bör bedrifvas så, att kolfhalsen blir het efter 3 à 4 min. Hela destillationen bör försiggå på 10 à 12 min., och under denna tid böra 30—35 kbcm. vätska öfverdestillera[2].

Kulröret tömmes i en porslinsskål och spolas med några kbcm. vatten.

Vätskan afdunstas å vattenbad eller luftbad vid 100°. (Skålen förses under första tiden med ett urglas till undvikande af förlust genom stänkning till följd af liflig gasutveckling. Urglaset renspolas och afdunstningen bedrifves till torrhet).

Härefter tillsättas 2 kbcm. 5 % permanganatlösning jämte 1 kbcm. 30 % svafvelsyra. Upphettas ånyo på vattenbad 10—15 minuter; i början med öfverlagdt urglas.

Därefter tillsättas ungefär 10 kbcm. mättad svafvelsyrlighetslösning samt värmes å vattenbad till c:a 60°—70°, tills svafvelsyrligheten i det närmaste bortgått, hvartill åtgår omkring $^1/_2$ timme, hvarefter temperaturen stegras till 100°, och indunstas till nära torrhet. Härefter tillsättas ytterligare 5 kbcm. svafvelsyrlighetsvatten samt förvärmes och indunstas som förut.

Resten löses i 15 kbcm. vatten och försättes med bikarbonat samt titreras.

I tabell IV hafva användts prof, försatta med *arseniksyra*, särskildt med tanke på att utröna ferrosulfatets reducerande inverkan på densamma.

Häraf framgår, att nyss nämnda mängd (2,5 gr.) ferrosulfat är tillräcklig för reduktion af åtminstone $^1/_4$ mg. arsenik i form af arseniksyra.

[1] Gaserna hafva då en temperatur af 80°—90°, hvarför destillationen vid denna tidpunkt kan sägas taga sin början.

[2] I den händelse att profvet vill skumma, måste upphettningen naturligtvis bedrifvas långsammare, hvilket dock medför, att ej all arsenik öfverdestillerar, äfven om destillationstiden utsträckes.



Tabell IV.

N:r.	Arsenikfria materialprof[1].	$FeSO_4$	Destillationen.			Oxidationen.			Reduktionen.		Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod	Arsenik i mg.		
			Tid, efter hvilken kolfhalsen blifvit het	Destillationstid	Öfverdest. vätska	$KMnO_4$	H_2SO_4	$H_2C_2O_4$	1:sta tillsättn. af SO_2 vatten	2:dra tillsättn. af SO_2 vatten		Tillsatt.	Funnet.	Diff.
		gr.	min.	min.	kbcm.	kbcm.	kbcm.	kbcm.	kbcm.	kbcm.	kbcm.			
1	—	2,5	3½	11	36	—	—	—	10	5	0,38	—	0,034 (nr 1–5)	— (nr 1–5)
2	—	»	4	11	29	—	—	—	»	»	0,50	—		
3	närv.	»	4	11	36	2	1	—	»	»	0,45	—		
4	»	»	3½	10	35	»	»	—	»	»	0,47	—		
5	»	»	4	13½	43	»	»	—	»	»	0,50	—		
6	—	10,0	3½	10	38	»	»	—	»	»	0,80	—	0,060	—
7	närv.	8,0	3	10	34	»	0,6	1	5	5	0,65	—	0,049	—
8	»	5,0	3½	11	35	»	»	»	»	»	5,92	0,392	[2] 0,401	+ 0,009
9	»	8 0	3	13	47	»	»	»	10	7	17,72	1,306	[3] 1,280	— 0,026
10	»	2,5	3½	10	45	»	»	»	5	5	3,80	0,261	[4] 0,250	— 0,011
11	»	»	3½	10	31	»	»	»	»	»	2,05	0,131	[4] 0,119	— 0,012
12	»	5,0	3½	10½	33	»	»	»	»	»	9,18	0,662	[2] 0,643	— 0,019

[1] Profven äro af samma natur som de i tab. V förekommande.
[2] Afdraget för reagenserna 0,043.
[3] » » » 0,049.
[4] » » » 0,034.

Undersökning af arsenikhaltiga materialprof, utlämnade af giftstadgekommittén, i ändamål att kontrollera metoden (tab. V).

Profven bestodo af 300 cm.² papper, hvaraf 200 fernissad och färgad tapet, samt 50 cm.² hvitt eller rödt ylletyg.

Tabell V.

Kommitténs prof.	Arsenik i milligram.		
	Tillsatt.	Funnet.	Differens.
N:r 268	0,14	0,12	— 0,02
» 342	0,10	0,07	— 0,03
» 300	0,00	0,01	+ 0,01
» 429	0,06	0,06	± 0,00
» 254	0,14	0,13	— 0,01
» 341	0,06	0,05	— 0,01
» 318	0,38	0,35	— 0,03
» 188	0,19	0,21	+ 0,02
» 408	0,29	0,26	— 0,03
» 601	0,25	0,22	— 0,03
» 413	0,19	0,18	— 0,01
» 435	0,38	0,34	— 0,04
» 223	0,29	0,26	— 0,03
» 159	0,25	0,21	— 0,04
	Medeltal af diff.		— 0,019

Till undvikande af det obehag, som är förbundet med indunstande af destillatet, hvarvid ju såväl nitrösa gaser som klor utvecklas, har försök gjorts att ersätta salpetersyran med andra oxidationsmedel, såsom vätesuperoxid och permanganat.

Först undersöktes vätesuperoxidens förmåga att oxidera arseniksyrlighet i neutral lösning, hvilket, som af tabellen VI visas, lämnade tillfredsställande resultat, prof n:ris 1—6. Däremot voro resultaten ej så noggranna, då samma mängd vätesuperoxid användes för oxidation af arseniksyrlighet i klorvätesur lösning, c:a 5 %-ig, prof n:ris 7—12. Tydligen oxideras arseniksyrligheten bättre än kloriden, särskildt då denna genom närvaro af stor mängd klorväteöfverskott, som fallet är efter destillationen, hindras att hydrolyseras. Dock synes

denna olägenhet häfvas genom användande af större mängd vätesuperoxid. Sedan profvet försatts med vätesuperoxid, upphettades det å vattenbad till torrhet samt slutligen i luftbad ett par timmar till c:a 110° för förstörande af öfverskottet af vätesuperoxid. Den erhållna arseniksyran bestämdes därefter enligt den jodometriska metoden. Den till oxidationen använda vätesuperoxiden har varit af MERCKS rena 30 %-iga utspädd till 3 %-ig.

Tabell VI.

N:r.	Använd H_2O_2 kbcm.	Arsenik i milligram.		
		Tillsatt.	Funnet.	Differens.
1	10	—	0,000	—
2	1	0,075	0,053	— 0,022
3	2	»	0,060	— 0,015
4	3	0,140	0,112	— 0,028
5	5	»	0,133	— 0,007
6	2	0,750	0,750	± 0,000
7	2	0,075	0,045	— 0,030
8	2	»	0,085	+ 0,010
9	3	»	0,075	± 0,000
10	5	0,140	0,105	— 0,035
11	5	»	0,091	— 0,049
12	2	0,750	0,668	— 0,082

För bedömande af oxidationsförmågan i starkt sur lösning gjordes följande jämförande undersökning mellan salpetersyra, vätesuperoxid och kaliumpermanganat (tab. VII). Till olika mängder af en arseniksyrlighetslösning sattes konc. saltsyra (eg. v. 1,19) samt oxidationsmedlet. Med undantag för prof n:ris 8 och 9 upphettades därefter på vattenbad till torrhet, hvarefter arseniken reducerades och titrerades med jod. Prof n:ris 8 och 9 behandlades på samma sätt endast med den skillnad, att upphettningen företogs först ½ timme efter det vätesuperoxiden tillsatts. Upphettar man åter omedelbart efter tillsatsen af vätesuperoxiden, blir resultatet sämre, hvarjämte en yttest liflig klorgasutveckling uppstår. Af försöken torde framgå, att man med fördel kan använda såväl vätesuperoxid

som kaliumpermanganat i stället för salpetersyra och därigenom väsentligt minska obehaget vid destillatets afdunstning.

Tabell VII.

N:r.	Tillsatt As_2O_3 lösn. kbcm.	Tillsatt HCl kbcm.	Oxidationsmedel[1]. HNO$_3$ kbcm.	H_2O_2 kbcm.	$KMnO_4$ kbcm.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod kbcm.	Arsenik i milligram. Tillsatt.	Funnen[2].	Diff.
1	10	40	5	—	—	9,92	0,750	0,733	— 0,017
2	20	»	5	—	—	20,00	1,500	1,489	— 0,011
3	5	»	—	—	2	4,92	0,375	0,358	— 0,017
4	—	»	—	—	2	0,15	—	0,011	—
5	10	»	—	—	2	9,80	0,750	0,724	— 0,026
6	5	»	—	25	—	4,60	0,375	0,334	— 0,041
7	10	»	—	25	—	9,60	0,750	0,709	— 0,041
8	3	»	—	25	—	3,00	0,225	0,214	— 0,011
9	10	»	—	25	—	10,00	0,750	0,739	— 0,011

För arsenikens bestämmande torde i vissa fall vara fördelaktigt att först utfälla den såsom svafvelarsenik och därefter kvantitativt bestämma densamma. Särskildt för maltdrycker och andra på torrsubstans rika vätskor torde denna metod vara den lämpligaste. Bestämmandet af arsenikmängden i svafvelarsenik blef därför föremål för särskild undersökning. Af ren svafvelarsenik bereddes en svagt alkalisk lösning, hvaraf för undersökningen prof uttogos. Profven oxiderades med permanganat och svafvelsyra, reducerades och titrerades på förut angifvet sätt (tab. VIII).

Tabell VIII.

N:r.	Tillsatt As mg.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod kbcm.	Funnen As mg.	Differens.
1	0,093	1,10	0,083	— 0,010
2	0,186	2,40	0,180	— 0,006
3	0,469	6,20	0,465	— 0,004
4	0,939	12,30	0,923	— 0,016

[1] Lösningarna af samma halt som förut.
[2] För reagenserna afdraget 0,011.

Vid bestämmande af en gräns för den arsenikhalt, som en vara bör få hafva för att vara i handeln tillåten, har man att öfverväga, å ena sidan, i hvad mån arseniken kan för hälsan vara menlig, och å den andra, i hvilken mån tekniken kan framställa möjligast arsenikfritt fabrikat. Hvad angår frågan om arsenikens skadlighetsgräns synas meningarna härutinnan vara delade — åtminstone föreligger från läkarnas sida ingen bestämd sådan gräns — beroende detta ej minst därpå att någon tillförlitlig kvantitativ bestämningsmetod, då det gäller små arsenikmängder, icke förr än på sista tiden förelegat. Hvad den andra synpunkten, teknikens möjligheter att framställa fabrikat med låg arsenikhalt, beträffar, förefaller det på grund af ABENII undersökningar, som om det vore förenadt med synnerliga svårigheter att erhålla vissa produkter med så låg arsenikhalt, som nuvarande stadga fordrar[1].

Abenius framkastar, på grund däraf att han vid gjorda försök å ullprof ej lyckats bortttvätta arseniken, den förmodan, att arseniken i vissa fall skulle vara kemiskt bunden[2]. En sådan uppfattning synes dock föga sannolik. Riktigare tyckes vara att antaga, det ullens fetthalt hindrat uttvättningen af arseniken. För att få visshet härom företogs en serie prof, där ullen dels först extraherades med eter + alkohol för fettets aflägsnande och sedan tvättades med både sodalösning och tvållösning, och dels — i öfverensstämmelse med det förfarande, som i praktiken är brukligt — blott tvättades med tvållösning[3]. Resultatet visar, att vid detta förfaringssätt arseniken till största delen *kan* aflägsnas. Vid bestämmande af relativa mängden arsenik, som sålunda uttvättades, hafva lagts till grund de siffror, som erhållits å direkt från Abenius

Tabell IX.

Ull, ofärgad.	Profvets storlek gr.	Arsenik i milligram		
		enl. Mörners metod.[4]	enl. nya metoden.	Differens.
Prof N:r 1[5] från Abenius	5	0,40	0,41	+ 0,01
» » 3 » »	5	0,08	0,09	+ 0,01

[1] Svensk Kemisk Tidskrift 1900, n:o 4.
[2] » » » 1902, » »
[3] Abenius har vid sina tvättningsförsök användt dels ammoniak dels ock sodalösning. Att tvättning med tvållösning visat gynsammare resultat torde bero på tvålens egenskap att emulsera fettet, hvilket gör att arseniken lättare utlöses.
[4] Upsala Läkareförenings Förhandlingar, Bd. VI, häft. 8, 1901.
[5] Abenii analysnummer äro här angifna.

erhållna ullprof. Tabellen IX omfattar försök dels med föreliggande metod och dels med den MÖRNERska, hvarvid de af Abenius erhållna siffrorna anförts[1]. Härvid framgår äfven, att dessa båda metoder gifva öfverensstämmande resultat.

Tvättning af arsenikhaltig ull[2].

1) 2,5 gr. af ull n:r 1 tvättades med tvållösning under ett dygn vid c:a 30° under omröring, hvarefter erhöllos 0,063 mg. arsenik; alltså voro ännu 31 % af arseniken kvar i ullen.
2) 2,5 gr. af samma ull extraherades först med eter + alkohol och tvättades sedan med 2-procentig sodalösning under 6 dygn med ombyte af lut 7 gånger; den så behandlade ullen höll ännu 0,041 mg. arsenik och efter ytterligare 5 dygns tvättning i skakapparat med 2-procentig sodalösning 0,035 mg. arsenik = 17 % af den ursprungliga mängden; efter ytterligare 2 dygns tvättning med tvållösning vid c:a 35° och omröring återstodo 0,020 mg. arsenik.
3) 5,0 gr. af ull n:r 3 tvättades med tvållösning under ett dygn vid c:a 30° under omröring, hvarvid erhöllos 0,034 mg. arsenik = 37 % af den ursprungliga mängden.

II. Kritisk undersökning af i Sverige gällande metod för undersökning af arsenikhalten i tapeter, tyger m. m.

Nära till hands ligger det antagandet (i enlighet med gängse uppfattning), att den arsenikmängd, som i spegeln erhålles, verkligen kvantitativt är densamma, som innehålles i profvet. För att kontrollera detta förhållande har arseniken utlösts ur spegeln och bestämts enligt den jodometriska metoden. Härvid hafva öfverraskande resultat erhållits. En serie speglar, framställda ur arseniksyra genom reduktion med soda och cyankalium, har innehållit maximum c:a 40 % af tillsatt arsenikmängd, där profvet varierat mellan 1,0—0,1 mg. (ser. I). Vid de mindre mängderna hafva relativt mindre mängder utvunnits, hvilket tyder på konstant förlust. I en annan serie, hvarvid utgicks från arseniksyrlighet, har maximum legat vid omkring 57 % vid ett prof fallande mellan gränserna 2—0,03 mg. (ser. II). I motsats mot 1:sta serien ligger detta

[1] Svensk Kemisk Tidskrift 1902, n:r 4.
[2] Enligt gällande stadga får ullgarn ej innehålla så mycket arsenik, att af 8 gr. ogenomskinlig spegel uppstår. Om denna spegel motsvarar 0,07 mg., kommer på 5 gr. ull 0,044 mg. arsenik och på 2,5 gr. 0,022 mg arsenik såsom närmast högsta gränsen för tillåten arsenikhalt.

maximum vid den lägsta arsenikmängden. För en tredje serie speglar[1], framställda ur svafvelarsenik, förlöper procenttalskurvan jämsides med den 1:sta seriens, men talen för svafvelarsenikprofven äro väsentligt lägre än för syreföreningarna. Detta beror sannolikt på, en att komplex cyankaliumsvafvel-arsenik-förening bildas, som är stabilare än möjligen bildad motsvarande syreförening.

En annan anledning till arsenikförlust torde vara den, att en del arsenik medföljer gasen vid reduktionen. Vid försök att inleda gasen i salpetersyra har dock denna efteråt befunnits arsenikfri; men detsamma har inträffat äfven vid försök att öfverdrifva hela spegeln i salpetersyra. Arseniken synes därför ej absorberas, utan medfölja gasen genom vätskan.

Som slutsats kan alltså framhållas, att enligt det gamla spegelförfarandet aldrig arseniken *fullständigt* erhålles i spegeln. Mängden är beroende — äfven för samma analytiker — på använd mängd substans. Olika analyticis resultat divergera om möjligt än mera. Att sålunda fästa stort afseende vid spegelns vittnesbörd är orimligt. Än orimligare synes vara att härpå grunda en kvantitativ bestämningsmetod genom spegelskalor och dylikt.

Resterna i reduktionsrören efter speglarnas framställning hafva undersökts på flera sätt.

1) Resten utlöstes med vatten och surgjordes med saltsyra,[2] hvarpå vätesvafla inleddes. Om någon af syreföreningarna förekommit i profvet, har fällning af svafvelarsenik erhållits, som i vissa fall motsvarar förlusten i spegeln; om svafvelarsenik förekommit däri, har ingen fällning erhållits. I senare fallet är arseniken tydligen hårdare bunden.

2) Resten utlöstes, indunstades och försattes med ny mängd soda och cyankalium, hvarvid svag spegel erhölls.

3) Resten utlöstes samt underkastades förnyad destillation, hvarvid mycket ringa del återfunnits.

Förhållandena ställa sig sannolikt betydligt gynnsammare med användande af det MARCHska profvet. I England har den till denna metod hörande tekniken i hög grad drifvits till sin fulländning. Man kan sålunda med full säkerhet konstatera närvaron af 0,0007 mg. arsenik. Här bortfaller

---

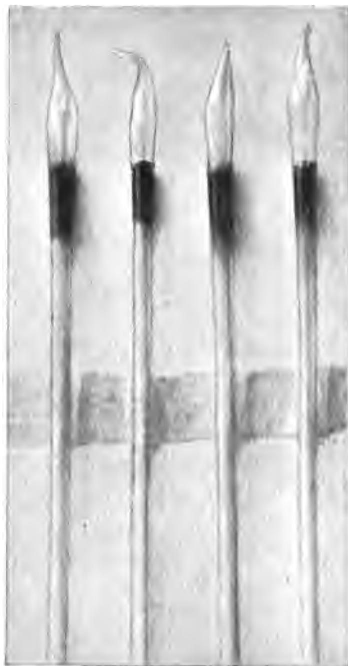
[1] Serierna I och III äro utförda af ingeniör E. NORLIN, serien II af dr C. SETTERBERG.

[2] Om As_2S_3-förening borde ju A_2S_3 redan vid surgörandet falla.

äfven den felkälla, som mest influerade på FRESENII-BABOS metod, nämligen resterna i sodan. Med hänsyn till nyssnämnda siffra torde äfven kunna antagas, att synnerligen obetydlig mängd arsenik medföljer gasströmmen. I stället för att jämföra den erhållna spegeln med en inom låga och trånga gränser uppgjord skala, som de engelska kemisterna göra, torde vara förmånligare att lösa spegeln och enligt förut omnämnda metod kvantitativt bestämma arseniken.

Fig. 2.

I. **Speglar, framställda af As_2O_5.**



N:ris 1. 2. 3. 4.

N:r	Arsenik i milligram,		Utvunnen mängd arsenik i spegeln i procent.
	hvaraf spegeln framställts.	som spegeln innehöll.	
1	1,064	0,520	48,9
2	»	0,425	39,9
3	»	0,422	39,9
4	0,665	0,268	40,3
5	»	0,308	46,3
6	»	0,262	39,4
7	0,266	0,087	32,7

N:r	Arsenik i milligram, hvaraf spegeln framställts.	Arsenik i milligram, som spegeln innehöll.	Utvunnen mängd arsenik i spegeln i procent.
8	0,266	0,079	29,7
9	»	0,082	30,8
10	0,133	0,015	11,3
11	»	0,045	33,8
12	»	0,030	22,5

Fig. 3.

II. **Speglar, framställda af As_2O_3.**



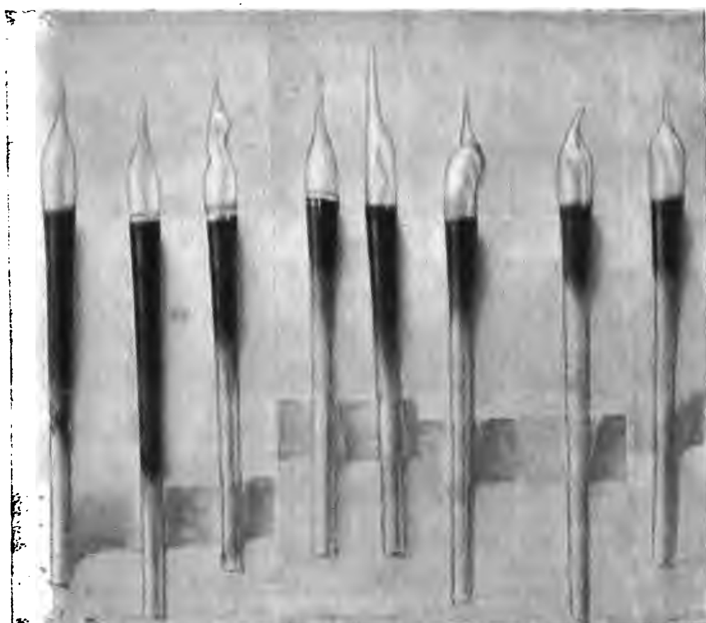
N:ris 1. 2. 3. 4. 5.

N:r	Arsenik i milligram, hvaraf spegeln framställts.	Arsenik i milligram, som spegeln innehöll.	Utvunnen mängd arsenik i spegeln i procent.
1	2,025	0,788	38,9
2	1,012	[1] 0,278	27,4
3	0,375	0,159	42,4
4	0,075	0,043	57,3
5	0,037	0,021	56,7

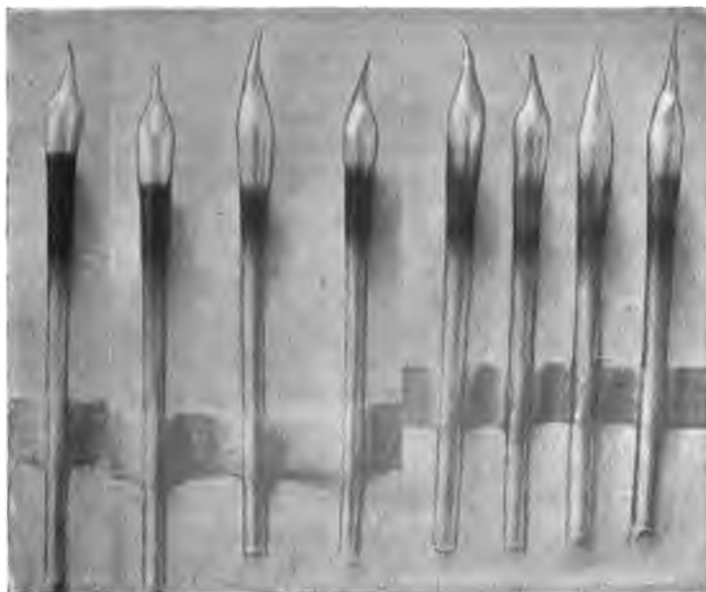
[1]) Titreringsvätskan från prof n:r 2 indunstades, destillerades med klorväte samt bestämdes efter den nya metoden, hvarvid 0,296 mg. arsenik erhöllos.

Fig. 4 och 5.

III. **Speglar, framställda af As_2S_3.**



N:ris 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8.



N:ris 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16.

N:r	Arsenik i milligram, hvaraf spegeln framställts.	Arsenik i milligram, som spegeln innehöll.	Återfunnen mängd arsenik i spegeln i procent.
1	0,989	0,298	31,7
2	»	0,291	31,0
3	»	0,186	19,8
4	0,469	0,070	14,9
5	»	0,122	26,0
6	»	0,084	17,9
7	0,235	0,046	19,5
8	»	0,049	20,8
9	»	0,031	13,2
10	0,094	0,015	15,9
11	»	0,015	15,9
12	»	0,015	15,9
13	0,047	—	—
14	»	—	—
15	»	—	—
16	»	—	—

Undersökning af speglar, framställda med olika mängder soda och cyankalium samt As_2O_3.

Samtliga prof utfördes med c:a 0,5 mg. arsenik.

Soda-cyankalium-blandning. Soda.	Soda-cyankalium-blandning. Cyankalium.	Använd mängd af blandningen.	Utvunnen mängd arsenik i spegeln i procent.	Medeltal af
0 delar	0,5 delar	0,5 gr.	29,7 %	3 prof
1 »	1 »	0,5 »	43,6 »	4 »
3 »	1 »	0,5 »	42,2 »	3 »
6 »	1 »	0,5 »	42,8 »	2 »
3 »	1 »	0,2 »	20,9 »	2 »
3 »	1 »	0,7 »	57,9 »	2 »

Tekniska Högskolan i februari 1904.

Tryckt den 15 april 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Beiträge zur Konstitution der Platinbasen

von

PETER KLASON.

(Mitgeteilt am 13. April 1904.)

Teoretischer Teil.

Es fehlt nicht an Versuchen, den Bau der Metallammoniake zu erklären. Sie ruhen alle auf einem typischen Grund, denn die Auffassung, nach welcher sämtliche Ammoniakmoleküle zwischen dem Metall und dem negativen Komplex sitzen, ist nichts Anderes als die typischen Formeln von der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Strukturformeln umgeschrieben, und die Koordinationslehre ist nur eine neue Typentheori. Während man bei den Kohlenstoffverbindungen längst von solchen artifiziellen Systemen abgekommen war, ist man bei den Metallammoniaken dabei stehen geblieben, und neue Vorschläge nach systematischen Prinzipien ähnlicher Art treten fortwährend hervor. Es scheint mir aber klar, dass, ebensowenig wie z. B. das Linné'sche Sexualsystem eine dauernde Bedeutung für die Kenntnis der Pflanzen haben kann, ebensowenig ein typisches System für die chemischen Verbindungen, und zwar aus denselben Gründen. Sie können systematisch bisweilen sehr viel Nutzen schaffen, aber sie sind nicht entwicklungsfähig. Sie können schöne Pflanzen sein, aber sie sind steril. Dennoch erhebt man den Anspruch, dass solche typischen Formeln nicht nur den inneren Bau der Verbindungen wiedergehen sollen, sondorn sogar auch eine Erklärung für die Natur der Wertig-

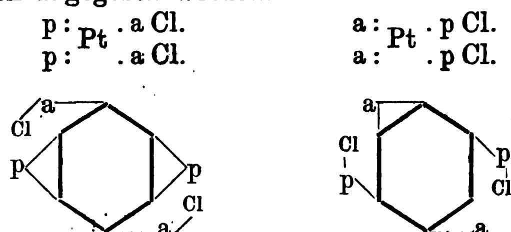
keit abgeben. In WERNER's System ist der Grad der elektrolytischen Dissociation das Fundament. Aus dieser Dissociation lehrnt man die Ionen kennen, aber wenn man noch dazu fordert, dass sie über den Bau dieser Ionen uns Kenntnis geben soll oder noch mehr über den Bau der Nichtelektrolyten, dann hat man nichts anderes erworben, als was man sich leicht durch einen Circulus in demonstrando verschaffen kann.

Will man daher die chemische Konstitution von additiven Verbindungen näher ergründen, so muss man, meiner Meinung nach, auf diesem Gebiete nach denselben Prinzipien vorwärts gehen wie bei den Kohlenstoffverbindungen. Dies ist allerdings nur bei wenigen Metallen möglich. Nur wenige, vor allen die Platinbasen, haben dazu die nötige Starrheit. Deswegen haben auch diese Basen eine hohe Bedeutung für die Erforschung der additiven Verbindungen, denn man hat grosse Veranlassung anzunehmen, dass die Sache wesentlich in derselben Weise bei anderen Metallen sich wiederholt.

In ein paar früheren Arbeiten[1] habe ich versucht, gestützt auf eingehende experimentelle Untersuchungen, den Bau der Platinbasen näher zu erforschen. Ebenso wie es bei den organischen Stickstoffverbindungen nötig war, Reaktionen auszufinden, durch welche deutlich angegeben wurde, wann Stickstoff under Kohlenstoff einander direkt binden oder nicht, war bei den Platinbasen eine Reaktion nötig, wodurch erwiesen werden konnte, wann das Hydroxyl oder bei den Salzen der entsprechende negative Komplex direkt an Platin oder an Stickstoff gebunden sei. Ich habe ein solches Reagens in den Mercaptanen gefunden. Die Reaktion ist nämlich reversibel, wenn der Thioalkylkomplex an Stickstoff gebunden ist, was nicht der Fall ist, wenn genannter Komplex beim Platin sitzt. Andererseits geben die Verhältnisse bei den gemischten additiven Platinverbindungen Anhaltspunkte für den Schluss, dass in den Platotetraammoniakverbindungen 2 Ammoniakkomplexe bei dem Platinatom anhydrisch, die zwei andern amphogen sitzen. Es wurde nämlich die Existenz von zwei isomeren Platodiammoniakditriäthylphosphinchlorüren nachgewiesen, während die entsprechenden Platodiammoniak-

[1] Bihang Vet. Akad. Handl. Bd 28 Afd. II n:r 6 och n:r 7. — Journ.-pr. Ch. 67 (1903) s. 1 und 41.

dipyridinchlorüre identisch sind. Wäre nun der Bau der Kationen $\begin{matrix}-\mathrm{ph}\cdot\\-\mathrm{ph}\cdot\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a}-\\\cdot\mathrm{a}-\end{matrix}$ und $\begin{matrix}-\mathrm{p}\cdot\\-\mathrm{p}\cdot\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a}-\\\cdot\mathrm{a}-\end{matrix}$ (ph = Triäthylphosphin, a = Ammoniak, p = Pyridin), so wäre keine Verschiedenkeit möglich, ist ihre Struktur aber $\begin{matrix}\mathrm{ph}:\\\mathrm{ph}:\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a}-\\\cdot\mathrm{a}-\end{matrix}$ und $\begin{matrix}\mathrm{p}:\\\mathrm{p}:\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a}-\\\cdot\mathrm{a}-\end{matrix}$, so lassen sich offenbar zwei damit isomere denken: $\begin{matrix}\mathrm{a}:\\\mathrm{a}:\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{ph}-\\\cdot\mathrm{ph}-\end{matrix}$ und $\begin{matrix}\mathrm{a}:\\\mathrm{a}:\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{p}-\\\cdot\mathrm{p}-\end{matrix}$. Dass bei den Ammoniakpyridinverbindungen nur eine Form existiert, wurde durch Tautomerie erklärt. Durch die Annahme, dass die Anziehungspunkte des Platinatoms nach den Ecken des Hexaëders verteilt sind, wurde die Tautomerie geometrisch veranschaulicht. Die gegenseitige Lage kann nämlich dann durch eine reguläre sechseckige Figur schematisch angegeben werden:



Wie man sieht, ist die Lage der Atomen in beiden Verbindungen dieselbe, nur die Bindungen sind verschieden. Überhaupt werden durch Zuhülfenahme von der Tautomerie die chemischen Verhältnisse bei den gemischten additiven Platinverbindungen einfach und klar.

Indem ich auf die bezügliche Abhandlung verweise, möchte ich hier der Terminologie wegen nur die benutzen Namen und Formeln der verschiedenen Platoammoniakchlorüre wiedergeben:

$\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a\,Cl}\\\cdot\mathrm{Cl}\end{matrix}$ = Platosemiamminchlorür,

$\mathrm{a}:\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a\,Cl}\\\cdot\mathrm{Cl}\end{matrix}$ = Platosemidiamminchlorür (α-Verbindung).

$\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a\,Cl}\\\cdot\mathrm{a\,Cl}\end{matrix}$ = Platoamminchlorür (β-Verbindung),

$\mathrm{a}:\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a\,Cl}\\\cdot\mathrm{a\,Cl}\end{matrix}$ = Platosemiamminsemidiamminchlorür,



$\begin{matrix} a: \\ a: \end{matrix} Pt \begin{matrix} .\,a\,Cl \\ .\,a\,Cl \end{matrix}$ = Platodiamminchlorür.

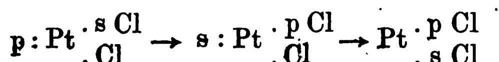
Die Versuche betreffend Isomerie und Tautomerie bei den gemischten additiven Platinverbindungen waren ausschliesslich bei den Tetraverbindungen ausgeführt. Es war daher nötig, diesbezügliche Versuche auch bei den Tri- und Diverbindungen auszuführen.

Meinen Untersuchungen zufolge sind die beiden Platodiammoniakchlorüre strukturisomer, und zwar repräsentiert die α-Verbindung die asymmetrische, die β-Verbindung die symmetrische Form. Da die α-Verbindung, $a:Pt \begin{matrix} .\,a\,Cl \\ .\,Cl \end{matrix}$, demnach so zu sagen nur ein halbes Platodiamminchlorür, $\begin{matrix} a: \\ a: \end{matrix} Pt \begin{matrix} .\,a\,Cl \\ .\,a\,Cl \end{matrix}$, ist, so existirt wahrscheinlich eine wahre Tautomerie zwischen z. B. Platosemiamminpyridinchlorür, $a:Pt \begin{matrix} .\,p\,Cl \\ .\,Cl \end{matrix}$ und Platosemipyridiamminchlorür, $p:Pt \begin{matrix} .\,a\,Cl \\ .\,Cl \end{matrix}$, so dass scheinbar hier nur eine Verbindung vorliegt, welche aber mit Salzsäure sowohl Wasserstoffplatosemiamminchlorür, $\begin{matrix} H\,. \\ Cl\,. \end{matrix} Pt \begin{matrix} .\,a\,Cl \\ .\,Cl \end{matrix}$ wie Wasserstoffplatosemipyridinchlorür, $\begin{matrix} H\,. \\ Cl\,. \end{matrix} Pt \begin{matrix} .\,p\,Cl \\ .\,Cl \end{matrix}$, gibt Ersetzen wir aber z. B. Ammoniak gegen Äthylsulfid (= s), so existieren möglicherweise beide Formen: Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür, $s:Pt \begin{matrix} .\,p\,Cl \\ Cl \end{matrix}$, und Platosemipyridinäthylsulfidchlorür, $p:Pt \begin{matrix} .\,s\,Cl \\ Cl \end{matrix}$, wozu noch kommt Platosemipyridinsemiaethylsulfinchlorür, $Pt \begin{matrix} .\,p\,Cl \\ .\,s\,Cl \end{matrix}$, also zwei α- und ein β-Verbindung, während von den entsprechenden Pyridinamminverbindungen nur zwei isomere existieren, eine α- und eine β-Verbindung.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Verhältnisse genau so sind wie oben angenommen. Lässt man auf Kaliumplatosemiamminchlorür, $\begin{matrix} K\,. \\ Cl\,. \end{matrix} Pt \begin{matrix} .\,a\,Cl \\ .\,Cl \end{matrix}$, Pyridin einwirken, so entsteht ein Diammin $p:Pt \begin{matrix} .\,a\,Cl \\ .\,Cl \end{matrix}$, welches sich chemisch und physi-

kalisch genau so verhält wie die Verbindung $a:Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, p\,Cl\\ .\,Cl\end{smallmatrix}$ die durch Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatosemipyridinchlorür, $\begin{smallmatrix}K\,\cdot\\ Cl\,.\end{smallmatrix}Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, p\,Cl\\ Cl\end{smallmatrix}$, entsteht. Beide sind α-Verbindungen, denn durch Salzsäure erhält man, genau wie die Tautomerie fordert, sowohl Ammoniumplatosemipyridinchlorür, $\begin{smallmatrix}NH_4\,\cdot\\ Cl\,.\end{smallmatrix}Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, p\,Cl\\ .\,Cl\end{smallmatrix}$, wie Pyridiniumplatosemiamminchlorür, $\begin{smallmatrix}C_5H_6N\,\cdot\\ Cl\,.\end{smallmatrix}Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, a\,Cl\\ .\,Cl\end{smallmatrix}$. Ersetzen wir aber das Ammoniak gegen Äthylsulfid, kommen ganz andere Tatsachen hervor. Lassen wir zunächst Äthylsulfid auf Kaliumplatosemipyridinchlorür einwirken, so entsteht Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür, $s:Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, p\,Cl\\ Cl\end{smallmatrix}$. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Verbindung primär in Platosemidipyridinchlorür und Platosemidisulfinchlorür übergeführt, eine Reaktion, die vielfach bei intermediären Verbindungen vorkommt, und wodurch sie sich als α-Verbindung kennzeichnet. Sekundär wird die erste Verbindung in Pyridiniumplatosemipyridinchlorür übergeführt, $\begin{smallmatrix}C_5H_6N\,\cdot\\ Cl\,.\end{smallmatrix}Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, p\,Cl\\ .\,Cl\end{smallmatrix}$. An sich ist die Verbindung aber bei dem Schmelzpunkt 160° beständig. Lassen wir darnach Pyridin auf Platosemiäthylsulfinchlorür, $Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, s\,Cl\\ Cl\end{smallmatrix}$, einwirken, so entsteht Platosemipyridinäthylsulfinchlorür, $p:Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, s\,Cl\\ .\,Cl\end{smallmatrix}$, welches ganz andere Eigenschaften hat. Während die letzte Verbindung physikalisch sehr an das entsprechende Platodiäthylsulfinchlorür, $s:Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, s\,Cl\\ .\,Cl\end{smallmatrix}$, erinnert — sie haben fast denselben Schmelzpunkt und sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse — ist die erste mehr dem Platodipyridinchlorür, $p:Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, p\,Cl\\ Cl\end{smallmatrix}$, ähnlich. Wird aber Platosemipyridinäthylsulfinchlorür eine kurze Zeit auf 100° erhitzt, geht es quantitativ in das isomere Platosemiäthylsulfinpyridinchlorür über. Die letzte Verbindung repräsentiert somit die bevorzugtere Lage. Schliesslich kann die Verbindung $s:Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, p\,Cl\\ .\,Cl\end{smallmatrix}$ in $Pt\begin{smallmatrix}\cdot\, p\,Cl\\ .\,s\,Cl\end{smallmatrix}$

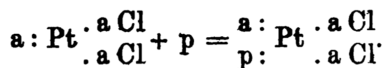
übergeführt werden. Schon BLOMSTRAND hat gezeigt, dass von den Platodiäthylsulfinsulfaten oder Nitraten nur eine Form existiert und zwar die β-Form. Es war nun wahrscheinlich, dass die Verbindung $s:Pt\begin{matrix}\cdot\,p\,Cl\\ \cdot\,Cl\end{matrix}$ sich ebenso verhalten sollte, so dass, wenn wir sie z. B. erst in ein Nitrat und dieses dann wieder in ein Chlorid überführen, dieses Chlorid dann die dritte isomere Form Platosemipyridinsemiäthylsulfinchlorür, $Pt\begin{matrix}\cdot\,p\,Cl\\ \cdot\,s\,Cl\end{matrix}$, darstellt. Genau so verhält es sich auch. Dieses Chlorid ist sehr beständig, wird sehr wenig von Salzsäure bei 100° angegriffen, hat einen höheren Schmelzpunkt als die isomeren und wie alle β-Choride eine viel hellere Farbe. Die Isomerisation geht somit nach volgenden Schema:



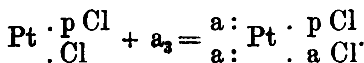
$$p:Pt\begin{matrix}\cdot\,s\,Cl\\ \cdot\,Cl\end{matrix} \rightarrow s:Pt\begin{matrix}\cdot\,p\,Cl\\ \cdot\,Cl\end{matrix} \rightarrow Pt\begin{matrix}\cdot\,p\,Cl\\ \cdot\,s\,Cl\end{matrix}$$

Früher ist gezeigt worden, dass in dem α-Platodiammoniakchlorür das eine Chloratom beim Platin, das andere beim Stickstoff sitzt. Durch die hier erwähnten Tatsachen ist noch ein Beweis dafür gegeben, denn ich habe zwei isomere α-Verbindungen dargestellt, was ohne Asymmetrie unmöglich wäre. Auch finden wir, dass die WERNER'sche Annahme, welche nur zwei nicht strukturverschiedene Formen zugibt, zu eng ist. Umgekehrt spricht alles für den symmetrischen Bau des β-Platodiammoniakchlorürs, denn sowohl von β-Platoammoniakpyridinchlorür wie von β-Platopyridinäthylsulfinchlorür ist nur eine Form bekannt, und in β-Platodiammoniakchlorür sind beide Chloratome an Stickstoff gebunden, wie ich früher gezeigt habe.

Nach JÖRGENSEN entsteht eine und dieselbe Verbindung sowohl durch Behandlung von Platotriammoniakchlorür mit Pyridin wie von Platosemipyridinchlorür mit Ammoniak. Eigentlich sollten dabei zwei verschiedene Verbindungen entstehen:



$$a:Pt\begin{matrix}\cdot\,a\,Cl\\ \cdot\,a\,Cl\end{matrix} + p = \begin{matrix}a:\\ p:\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdot\,a\,Cl\\ \cdot\,a\,Cl\end{matrix}\cdot$$



$$Pt\begin{matrix}\cdot\,p\,Cl\\ \cdot\,Cl\end{matrix} + a_3 = \begin{matrix}a:\\ a:\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdot\,p\,Cl\\ \cdot\,a\,Cl\end{matrix}\cdot$$

Die Verbindung reagiert aber gleichzeitig nach beiden Formen, d. h. verliert durch geeignete Behandlung mit Säuren sowohl a + p wie a + a und gibt somit sowohl $Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$ wie $Pt\begin{matrix}\cdot p\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$, wodurch die Tautomerie deutlich zu erkennen ist.

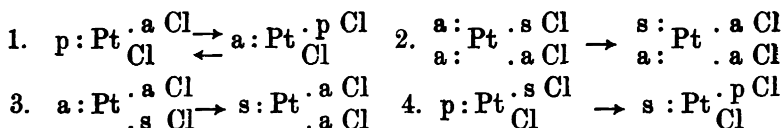
Wie ist es nun, wenn drei Ammoniake und ein Sulfid vorhanden sind? Ich habe schon früher eine solche Verbindung beschrieben: Platosemidiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $\begin{matrix}a:\\ s:\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$. Ein damit isomeres Platosemidiamminsemiammoniakäthylsulfinchlorür, $\begin{matrix}a:\\ a:\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot s\,Cl\end{matrix}$, sollte nach der Formel $Pt\begin{matrix}\cdot s\,Cl\\ \cdot Cl\end{matrix} + a_3 = \begin{matrix}a:\\ a:\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdot s\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$ entstehen. Man erhält aber ein mit dem ersten identisches. Eine wahre Tautomerie liegt doch hier nicht vor, denn beide Verbindungen reagieren nur wie $\begin{matrix}a:\\ s:\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$ (sie geben mit Jodkalium ausschliesslich $Pt\begin{matrix}\cdot a\,J\\ \cdot a\,J\end{matrix}$ und mit Mercaptanen nur $Pt\begin{matrix}\cdot a\,s\,R\\ \cdot a\,s\,R\end{matrix}$). Die eine von den desmotropen Formen geht somit schon bei gewöhnlicher Temperatur in die andere über.

Bei den Triamminverbindungen ist die Tautomerie schwieriger zu zeigen, da keine solche durch einfache Synthese erhalten werden kann. Wird aber in den Triamminen ein Mol. Ammoniak gegen Äthylsulfid ersetzt, so existieren zwei isomere Verbindungen: Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s:Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$, und Platosemiäthylsulfinsemidiamminchlorür, $a:Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot s\,Cl\end{matrix}$. Die erste habe ich schon früher durch Wegnahme von 1 Mol. Ammoniak aus $\begin{matrix}a:\\ s:\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$ dargestellt.[1] Die Verbindung verliert leicht Äthylsulfid und geht in $Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$ über. Umgekehrt darf man erwarten, dass $Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$ unter geeigneten Bedingungen Äthylsulfid auf-

[1] Loc. cit. s. 34.

nehme und in $\mathrm{s:Pt}{}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}$ übergeht. So ist auch in der Tat der Fall. Andererseits ist zu erwarten, dass $\mathrm{a:Pt}{}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{Cl}}$ durch Behandlung mit Äthylsulfid in $\mathrm{a:Pt}{}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{s\,Cl}}$ übergehe. Auch dieses trifft zu. Wird ihre Lösung einige Zeit bei etwa 40° erhitzt, geht sie in das isomere $\mathrm{s:Pt}{}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}$ über.

Wir haben somit kürzlich folgende Umwandlungen:



Die erste stellt eine wahre Tautomerie dar, denn immer sind beide Formen gleichzeitig vorhanden, die zweite ist eine einseitige Desmotropie, bei der also nur die eine von den beiden Formen existenzfähig ist, die dritte und vierte repräsentiren Umlagerungen, die nur bei höherer Temperatur vor sich gehen; hier sind also beide Formen existenzfähig.

Experimenteller Teil.

1. *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatosemiamminchlorür,* $\begin{matrix}\mathrm{K}\,\cdot\\ \mathrm{Cl}\,\cdot\end{matrix}\mathrm{Pt}{}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{Cl}}$.

Wie ich früher gezeigt habe, entsteht immer in kleiner Menge Platosemiamminchlorür, $\mathrm{Pt}{}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{Cl}}$, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatinchlorür in wässriger Lösung. Es wird daraus deutlich, dass diese Verbindung das erste Produkt hierbei ist, und dass das α-Platodiammoniakchlorür, $\mathrm{a:Pt}{}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{Cl}}$, eigentlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatosemiamminchlorür entstanden ist. Ein direkter Versuch zeigte auch, dass Kaliumplatosemiamminchlorür in kalter wässriger Lösung durch Zusatz von 1 Mol. NH_3 in α-Platodiammoniakchlorür übergeht.[1]

[1] Dieselbe Beobachtung hat schon COSSA getan. Ber. Chem. Ges. 1890, S. 2508.

Das erhaltene Chlorür gab bei der Analyse 65,06 % Pt; ber.: 65,00 %. Die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur war 1 T. in 390 T. Wasser.

2. *Über die Einwirkung von Pyridin auf Kaliumplatosemiamminchlorür. Darstellung von α-Platopyridinamminchlorür.*
40 g des Salzes werden in 600 cc Wasser gelöst. Sobald die Lösung auf etwa 10° abgekühlt worden ist, wird 1 Mol. Pyridin in 100 cc Wasser zugesetzt. Es fängt sogleich die Bildung eines Niederschlages an. Dieser ist aber zu unrein, um auf die gesuchte Verbindung verarbeitet zu werden. Erst was sich des Tags nacher und bei der bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommenen Konzentration als körnige Masse absetzt, wird dazu benutzt. Das aus der Lösung zuletzt abgesetzte ist auch zu unrein. Die mittlere Fraktion also, welche aus einem gelben, sandigen Pulver besteht, wird nun fein gepulvert und mit kaltem Wasser wiederholt ausgeschüttelt, bis die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur auf 1 T. in etwa 200 T. Wasser gestiegen ist. Zuletzt wird aus lauwarmem Wasser umkristallisiert, wobei das schwerlöslichste beseitigt wird. Die Ausbeute reduziert sich in dieser Weise auf wenige Gramme.

Die Verbindung kristallisiert in deutlichen, gelben Prismen. 1 T. löst sich in 240 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

0,2225 g Sbst: 0,1195 g Pt — 0,278 g Sbst: 17,8 cc N bei 15° und 762 mm.

$PtC_5H_8N_2Cl_2$ Ber. Pt 53,86, N 7,74.
Gef. » 53,70, » 7,70.

1,82 g vom Salz wurden mit etwa 75 cc n Salzsäure 12 St. auf 100° in zugeschmelzenem Rohr erhitzt. Es blieb 0,2 g zurück, welches von Salzsäure nicht mehr angegriffen wurde, und aus der isomeren Verbindung $Pt\begin{matrix}\cdot aCl\\ \cdot pCl\end{matrix}$ bestand, welche durch Umlagerung entstanden war. Die Lösung wurde nach Konzentration mit Platotetraammoniakchlorür versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde in heissem Wasser gelöst, da etwas grünes Salz von Magnus zurückblieb. Aus der Lösung kristallisierte ein Gemisch von etwa 2 Mol. $Pta_4Cl_2 + 2\,PtaCl_2$ und 1 Mol. $Pta_4Cl_2 + 2\,PtpCl_2$. Pt =

62,36 %. Da das grüne Salz von Magnus durch Bildung von H_2PtCl_4 aus $HPtaCl_3$ bedingt wurde, kann angenommen werden, dass primär $HPtaCl_3$ und $HPtpCl_3$ zu etwa gleichen Molekülzahlen bei der Einwirkung von Salzsäure entstehen.

3. *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumsemipyridinchlorür. Darstellung von α-Platoammoniakpyridinchlorür.*

Der Versuch wurde genau so ausgeführt wie der vorige. Ein Niederschlag entsteht aber hier nur sehr allmählich. Auch hier wird der in den ersten 12 St. entstandene Niederschlag, der, der Analyse nach, wahrscheinlich kein oder doch wenig Ammoniak enthält, beseitigt. Mit dem darauf folgenden Kristallisationsprodukt wird genau so wie früher angegeben verfahren. In Löslichkeit, Kristallisation und dem Verhalten zur Salzsäure gleichen die Verbindungen einander völlig.

0,9435 g. Sbst : 0,5055 g. Pt.

$PtC_5H_8N_2Cl_2$ Ber. 53,86 %. Gef. 53,57 %.

Das durch Einwirkung von Salzsäure entstandene Platosemiamminchlorür gab mit Platotetraammoniakchlorür ein Doppelsalz mit Pt — 62,22 %.

4. *Über die Einwirkung von Pyridin auf Platosemiäthylsulfinchlorür,* $Pt\begin{matrix}\cdot s\,Cl\\ Cl\end{matrix}$. *Herstellung von Platosemipyridinäthylsulfinchlorür,* $p : Pt\begin{matrix}\cdot s\,Cl\\ Cl\end{matrix}$.

50 g von dieser Verbindung werden mit etwa 400 g Wasser übergossen und 1 Mol. Pyridin zugesetzt. Hierauf wird wenigstens 24 St. geschüttelt oder bis der Pyridingeruch fort verschwunden ist. Man filtriert, wonach der bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Rückstand mit Chloroform extrahiert wird. Nachdem das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet ist, wird aus lauwarmem Methylalkohol umkristallisiert. Nach jeder Umkristallisation wird mit kaltem Methylalkohol gewaschen, bis der Schmelzpunkt auf 96° gestiegen ist.

0,4081 g Sbst : 0,1818 g Pt, 0,2195 g $BaSO_4$—0,3316 g Sbst : 0,1481 g Pt, 0,221 g AgCl, 0,1845 g $BaSO_4$.

Pt $C_9H_{15}SNCl_2$ Ber.	Pt 44,83	S 7,34	Cl. 16,33,
Gef.	» 44,67—44,66	» 7,38—7,64	» 16,49.

Die Verbindung gleicht im äussern sehr dem α-Platodiäthylsulfinchlorür, ist aber viel leichter löslich in Alkohol als dieses. Was diese Verbindung besonders karakterisiert, ist, dass sie schon bei ihrem Schmelzpunkt allmälich in die folgende übergeht. Die eigentümliche Erscheinung tritt derart hervor, dass die Verbindung erst vollständig und klar bei 97° schmilzt, hält man sie aber eine kurze Zeit bei dieser Temperatur, fängt sie an, sich zu trüben und wird allmählich fest und smilzt nun erst bei 160°. Die Ausbeute ist weniger gut. Es bildet sich nämlich auch gemischte Pyridinsulfinverbindungen, die in Wasser löslich sind. Auch das in Chloroform unlösliche enthält gemischte Verbindungen. Rein habe ich aber diese Verbindungen nicht erhalten.

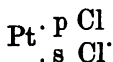
5. *Über die Einwirkung von Äthylsulfid auf Kaliumplatosemipyridinchlorür. Darstellung von Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür*, $s : Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot p\ Cl}{Cl}$.

50 g vom Salz werden in 600 cc Wasser gelöst, etwas Alkohol zugesetzt und darauf 1 Mol. Äthylsulfid. Allmählich bildet sich eine gelbe körnige Kristallkruste auf dem Glas. Diese wird zerrieben und mit kaltem Chloroform ausgelaugt, welches etwas α-Platodiäthylsulfinchlorür löst. Die Verbindung ist nun analysenrein. Sie ist in allen gewöhnlichen Lösungsmittel so schwerlöslich, dass sie nicht mit Vorteil umkristallisiert werden kann. Bei 160° schmilzt die Verbindung ohne Zersetzung.

0,3424 g : 0,1535 g Pt, 0,1805 g $BaSO_4$, 0,237 g AgCl.
Pt $C_9H_{15}SNCl_2$ Ber. Pt 44,83, S 7,34, Cl. 16,33.
Gef. » 44,83, » 7,24, » 16,66.

0,638 g vom Salz wurden mit 15 cc n. Salzsäure 12 St. im zugeschmelzenen Rohr bei 100° erhitzt. Aus dem Rückstand wurden 0,247 g. Pt s_2Cl_2 mit $CHCl_3$ extrahiert. Die Lösung enthielt Wasserstoffplatinchlorür, $HPtpCl_3$, entstanden durch die Einwirkung der Säure auf primär gebildetes Platosemipyridinchlorür, $p : Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot p\ Cl}{Cl}$, und gab mit Platotetraammoniakchlorür das Doppelsalz $Pta_4Cl_2 + 2\ PtpCl_2$.

6. *Darstellung von Platosemipyridinsemiäthylsulfinchlorür,*



Die vorige Verbindung wird mit Wasser und 2 Mol. Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt bis zu völliger Umsetzung. Zum Filtrat wird eine Salmiaklösung zugesetzt, da die gesuchte Verbindung allmählich auskristallisiert. Die Verbindung ist sehr schwerlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und kristallisiert aus siedendem Alkohol oder Chloroform in fast farblosen Nadeln. Um sie vällig von der isomeren zu reinigen, wird sie einige Stunden mit n-Salzsäure bei 100° erhitzt und darauf mit Chloroform gewaschen. Sie schmilzt bei 165° unter Zersetzung und wird bei 100° von Salzsäure sehr wenig angegriffen.

0,3149 g Sbst: 0,1403 g Pt — 0,3267 g Sbst: 0,1460 g Pt, 0,209 g AgCl, 0,1725 g $BaSO_4$.

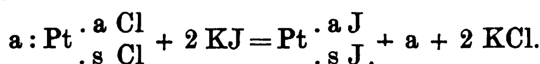
$PtC_9H_{15}SNCl_2$	Ber.	Pt 44,83,	S 7,34,	Cl. 16,33.
	Gef.	» 44,55—44,69,	» 7,22,	» 15,82.

7. *Über die Einwirkung von Pyridin auf α- und β-Platoäthylsulfinchlorür.*

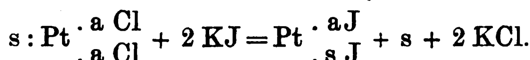
10 g von jedem Chlorür wurden in etwa 100 cc Chloroform gelöst und 1 Mol. Pyridin zugesetzt. Die Lösungen wurden nach Verlauf von etwa 14 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit kaltem Alkohol geschüttelt. Es blieb ein gelbweisses Pulver zurück, das gereinigt bei 160° schmolz und aus Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür, p : Pt $\begin{matrix}\cdot\, p\ Cl\\ Cl\end{matrix}$, bestand (gef. 44,78 % Pt, ber.: 44,83 %). Die alkoholische Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und der Rückstand durch Kristallisationen und Waschungen mit Methylalkohol gereinigt, bis der Sehmelzpunkt 97° erreicht war. Die Verbinduug ist Platosemipyridinäthylsulfinchlorür, p : Pt $\begin{matrix}\cdot\ s\ Cl\\ \cdot\ Cl\end{matrix}$. Bei 100° ging es in das isomere bei 160° schmelzend über. Es wurde von der niedriger schmelzenden Verbindung in beiden Fällen viel mehr als von der höher schmelzenden erhalten. Die Verbindungen lassen sich in dieser Weise am bequemsten darstellen.

8. *Über die Einwirkung von Äthylsulfid auf α-Platodiammoniakchlorür. Darstellung von Platosemiäthylsulfinsemidiamminchlorür*, $a:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,s\,Cl}$.

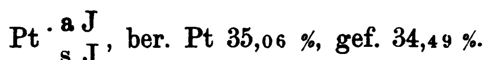
10 g wurden mit 100 cc Wasser, etwas Alkohol und 1 Mol. Äthylsulfid versetzt, wonach mehrere Tage geschüttelt wurde. Das Chlorid ging allmählich, aber doch nicht vollständig, in Lösung über. Die Lösung wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur konzentriert. Das Salz konnte aber nicht in kristallnischer Form erhalten werden, auch nicht durch Zusatz von Alkohol und Äther. Lässt man aber die Lösung einige Zeit bei 40—50° stehen, geht das zuerst entstandene Platosemiäthylsulfinsemidiamminchlorür, $a:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,s\,Cl}$, teilweise in das isomere Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$, über. Dieser kann durch Alkohol und Äther als Kristallmasse ausgefällt werden. Es zeigt genau die karakterischen Eigenschaften, die ich früher für dieses Salz angegeben habe. Mit Jodkalium reagieren die isomeren Verbindungen wie folgt:



$$a:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,s\,Cl} + 2\,KJ = Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,J}{.\,s\,J} + a + 2\,KCl.$$



$$s:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl} + 2\,KJ = Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,J}{.\,s\,J} + s + 2\,KCl.$$



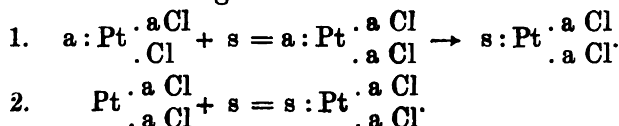
$Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,J}{s\,J}$, ber. Pt 35,06 %, gef. 34,49 %.

9. *Über die Einwirkung von Äthylsulfid auf β-Platodiammoniakchlorür. Darstellung von Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür*, $s:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$.

10 g des Salzes wurden mit 100 cc Wasser, etwas Alkohol und 1 Mol. Äthylsulfid längere Zeit geschüttelt. Das β-Chlorür löst sich dabei etwas leichter als das α-Chlorür. Nach Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur wurde durch Zusatz von Alkohol und Äther das Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$, als Kristallmasse erhalten. Wie ich schon früher angegeben habe[1], zerfällt die-

[1] Journ.-pr. Ch. 67 (1903) S. 33.

ses Salz leicht in Äthylsulfid und β-Platodiamminchlorür. Wir haben somit folgende Reaktion:



1. $\mathrm{a:Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{Cl}} + \mathrm{s} = \mathrm{a:Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}} \rightarrow \mathrm{s:Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}.$

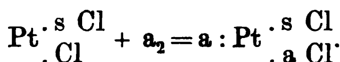
2. $\mathrm{Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}} + \mathrm{s} = \mathrm{s:Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}.$

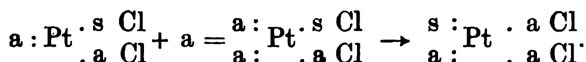
10. *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Platosemiäthylsulfinchlorür.*

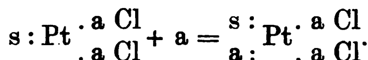
5,334 g $\mathrm{Pt}^{\cdot\,\mathrm{s\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{Cl}}$ wurden mit 10 cc Wasser und 1 Mol. Ammoniak versetzt. Nach dem einige Stunden lang dauernden Schütteln war das Ammoniak gebunden. Das rückständige $\mathrm{Pt}^{\cdot\,\mathrm{s\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{Cl}}$ wog 2,55 g. Es war also ein Salz $\mathrm{Pta_2sCl_2}$ in Lösung gegangen. Da dieses Salz nach Konzentration nicht zur Kristallisation durch Zusatz von Alkohol und Äther gebracht werden konnte, ist es das früher erwähnte Platosemiäthylsulfidsemidiamminchlorür, $\mathrm{a:Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{s\,Cl}}$, was auch bestätigt werden konnte durch teilweise Überführung in die isomere Verbindung, Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $\mathrm{s:Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}$.

Wird Platosemiäthylsulfidchlorür, $\mathrm{Pt}^{\cdot\,\mathrm{s\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{Cl}}$, mit 3 Mol. Ammoniak, oder Platosemiäthylsulfidsemidiamminchlorür, $\mathrm{a:Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{s\,Cl}}$, und Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $\mathrm{s:Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}$, jedes mit 1 Mol. Ammoniak behandelt, so erhält man ein und dasselbe Salz: Platosemidiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $\begin{matrix}\mathrm{a:}\\ \mathrm{s:}\end{matrix}\mathrm{Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}} + H_2O$, welches ich früher beschrieben habe.[1] Da nun $\mathrm{a:Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{s\,Cl}}$ primär $\begin{matrix}\mathrm{a:}\\ \mathrm{a:}\end{matrix}\mathrm{Pt}^{\cdot\,\mathrm{a\,Cl}}_{\cdot\,\mathrm{s\,Cl}}$ geben muss, geht folglich die letzte Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur in die erste über. Man hat somit folgende Reaktionen:

[1] Bihang Vet. akad. Handl., Bd 28, afd. II, n:r 6. Journ. pr. Ch. 67 (1903), S. 39.







11. *Über die Zusammensetzung von Platosemidiammin-semidipyridinchlorür.*

Dieses Salz wurde von JÖRGENSEN[1] durch Lösung von α-Platodiammoniakchlorür in Pyridin oder α-Platodipyridinchlorür in Ammoniak erhalten, aber nicht in fester Form dargestellt. Das Salz, von mir in letzter Weise dargestellt, kristallisiert schwierig in blumenkohlenartigen Massen und ist in Wasser sehr leicht löslich. Das luftgetrocknete Salz hat die Zusammensetzung: $\begin{matrix} a: \\ p: \end{matrix} Pt \begin{matrix} .a\,Cl \\ .p\,Cl \end{matrix} + H_2O$.

0,7339 g Sbst: 0,0262 g H_2O, 0,3092 g Pt.

Pt $C_{10}H_{16}N_4Cl_2 + H_2O$, Ber. Pt 40,96 H_2O 3,57.

Gef. » 42,13 » 3,78.

Platotetraammoniakchlorür wie alle analysierten Salze von diesem Typus enthalten 1 Mol. Kristallwasser.

[1] Journ. pr. Ch. 33 (1886), S. 510.

Tekniska Högskolan Mars 1904.

Tryckt den 14 maj 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Zur Darstellung von Kaliumplatinchlorür.

Von

PETER KLASON.

Mitgeteilt am 13. April 1904.

In der Technik wird dieses Salz nach einer Privatmitteilung von HERAEUS gewöhnlich in folgender Weise dargestellt. Kristallisiertes Wasserstoffplatinchlorid wird in dem doppelten Gewicht Wasser gelöst. In diese auf dem Wasserbade erhitzte Lösung wird schweflige Säure eingeleitet, bis her ausgenommene Proben mit Chlorkalium keinen Platinsalmiak absetzen. Es wird nun eine heisse Lösung von fast der doppelten berechneten Menge Chlorkalium in seinem doppelten Gewicht Wasser unter Umrühren zugesetzt. Das dabei ausgeschiedene Kaliumplatinchlorür wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichtabschluss getrocknet. Man erhält etwa 93 % von der berechneten Menge. Die Methode wird weniger zweckmässig, wenn man als Rohmaterial Kaliumplatinchlorid benutzt, wie in den chemischen Laboratorien gewöhnlich der Fall ist, denn erstens reducirt die schweflige Säure viel langsamer Kalium- als Wasserstoffplatinchlorid, und zweitens kann eine saure Lösung von Kaliumplatinchlorür nicht unzersetzt concentrirt werden. Die Concentration kann allerdings, wie ich gefunden habe, im Vakuum unzersetzt vor sich gehen. Diese Operation ist je doch immerhin umständlich. Mittlerweile hat VEZES[1] gefunden, dass Kaliumplatinchlorid durch Kochen mit neutralem

[1] Chem. C. B. 1899, I, sid. 18.

Kaliumoxalat zu gleichen Molekülen in Kaliumplatinchlorür übergeführt werden kann, und hat man dadurch eine bequeme Methode zur Darstellung von diesem und analogen Salzen kennen gelernt. Dennoch hat man dabei gewissermassen den Kern des Pudels nicht getroffen. Die Reaktion ist nämlich eine katalytische und vollzieht sich überhaupt nicht in *reinen* Platinlösungen. Ich vermutete anfangs. dass Eisen hier als Katalysator fungierte. Der Versuch bestätigte aber diese Annahme nicht. Der Katalysator ist Iridium, wie aus dem folgenden Experiment hervorgeht. 500 g reines Kaliumplatinchlorid wurden 12 St. mit 5 l Wasser und der berechneten Menge Kaliumoxalat zum kräftigen Sieden erhitzt. Die Lösung behielt während der ganzen Zeit die Farbe des Kaliumplatinchlorids. Es wurden nun 20 cc einer 10 %:igen Platinchloridlösung, die iridiumhaltig war, zugesetzt. Augenblicklich fang Kohlensäureentwicklung an, und nach Verlauf von wenigen Stunden war die Reaktion vollendet. Bei Anwesenheit von erheblichen Mengen Iridium wird die Kohlensäureentwicklung sogar stürmisch. Die ganze Reaktion dürfte wohl als eines der schönsten Experimente zur Illustration von katalytischen Wirkungen angesehen werden können.

Tekniska Högskolan Mars 1904.

Tryckt den 8 juni 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Über Komplexbildung

von

HANS EULER.

Mitgeteilt am 13. April 1904 von P. T. Cleve und S. Arrhenius.

Frühere Versuche über komplexe Salze fortsetzend[1], habe ich Messungen an komplexen Anionen angestellt, welche sich aus Metallsalzen und Natriumthiosulfat in wässriger Lösung bilden.

Von den hierbei gewonnenen Resultaten sei hier kurz mitgeteilt, was sich auf Zusammensetzung und Beständigkeit der entstehenden Körper bezieht. Zur Untersuchung gelangten Salze von Nickel, Eisen, Thallium, Blei, Zink und Kadmium.

Die Komplexe wurden hauptsächlich mit Hülfe von Konzentrationsketten untersucht. Es wird hiedurch, wie früher (l. c.) ausgeführt, die Konzentration der freien Metallionen in der Lösung des komplexen Salzes gefunden. Nach dem Massenwirkungsgesetz lässt sich dann eine Konstante K berechnen, welche die Dissoziation der untersuchten Verbindung angiebt.[2]

Bei der Untersuchung des Natrium-Thalliumthiosulfates waren z. B. die Konzentrationsketten folgendermassen zusammengesetzt:

[1] Sv. Vet. Akad. Arkiv f. kemi 1, 77. Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1857, 2878 und 3400 (1903).

[2] Analog wie in den früheren Mitteilungen habe ich unter *K* die Dissoziationskonstante der Komplexe berechnet, während Bodländer für seine Komplexe in den Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3938, 1903, unter *K* die reziproken Werte angibt.



Zur Bereitung der Lösungen I wurden ausser Natriumthiosulfat teils die entsprechenden Metallthiosulfate, teils auch andere lösliche Salze verwendet, welche sich in der Lösung mit dem im Überschuss vorhandenen Natriumthiosulfat umsetzen. Die absolute und relative Konzentration der beiden Komponenten wurde in ziemlich weiten Grenzen variiert, um die Zusammensetzung der komplexen Anionen zu bestimmen. Im Folgenden sind nur die Messungen angegeben, welche mit relativ grossem Überschuss an Natriumthiosulfat angestellt wurden; dieselben sind zur Berechnung der Konstanten am besten geeignet. Bei den unten angegebenen Konzentrationen ist für alle Metalle, bei welchen die Komplexbildung quantitativ gemessen wurde, mit der typischen Zusammensetzung $\overset{I}{Me}\,Na\,(\overline{S_2O_3})_2$ bzw. $\overset{II}{Me}\,Na_2\,\overline{(S_2O_3)_4}$ gerechnet wurden, obwohl gleichzeitig zweifellos Komplexe anderer Zusammensetzung in geringerer Menge in der Lösung vorkommen. Die erheblichste Unsicherheit in der Berechnung der Konstanten wird durch die ungenügende Kenntnis der elektrolytischen Dissoziation des Natriumthiosulfates und der Natriummetallthiosulfate verursacht. Insbesondere ist die Dissoziation des mit dem Schwefel verbundenen Natriums gemäss der Formel $\overset{+}{Na} \times \overset{-}{S}\,.\,SO_2\,.\,\overset{-}{O}$ noch kaum studiert. Ausser den Versuchen von K. Barth[1] liegen in dieser Hinsicht sehr wenig Anhaltspunkte vor. Ich gebe deswegen die unten mitgeteilten Zerfallskonstanten einstweilen ohne Dezimalen an. Auch kann aus den mitgeteilten Versuchsdaten eine eventuelle Umrechnung leicht erfolgen.

Indessen glaube ich durch den Vergleich der interessanten, von Rosenheim und Loewenstamm[2] an Thioharnstoff gewonnenen Ergebnisse mit meinem Befund, dass Harnstoff selbst wie auch andere Säureamide mit Silbersalzen in Lösung keine Komplexe bilden, zu dem Schluss berechtigt zu sein, dass in den von Rosenheim und Loewenstamm konstatierten komplexen Alkalikationen die Komplexbildung *am Schwefel, nicht am Stickstoff* eintritt. Andererseits zeigt der Vergleich

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 176.
[2] Zeitschr. anorg. Chem. 34, 62.

der eben genannten Arbeit mit denjenigen von BARTH, ROTHMUND[1], BILTZ[2], KOHLSCHÜTTER[3] und meinen Versuchen an Thiosulfaten und Dithionaten, dass dem Schwefel *duchgehends die auffallende Fähigkeit zukommt, mit Alkalisalzen und Thallosalzen Komplexe zu bilden.*

Die angegebenen Potentialdifferenzen sind kontrolliert dadurch, dass beide Teile der oben beschriebenen Konzentrationselemente für sich mit der Kalomel-Normal-Elektrode kombiniert wurden, wobei also die Potentialdifferenz


Hg | HgCl | Lösung I, bzw. II | Me

gemessen wurde. Ich fand hierbei im allgemeinen die von B. NEUMANN[4] angegebenen Resultate gut bestätigt, mit Ausnahme desjenigen für Nickel, für dessen Potential gegen Nickelsalzlösungen ich erheblich niedrigere Werte erhielt als NEUMANN.

Natrium-Thalliumthiosulfat. Thalliumthiosulfat wurde aus mässig konzentrierter Lösung von Thallonitrat mit Natriumthiosulfat als weisser Niederschlag gefällt. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, erheblich mehr in Lösungen von Natriumthiosulfat.

Als Elektroden wurde durch Elektrolyse hergestelltes Amalgam verwendet. Die Kathode war von einer gesättigten Lösung von Tl Cl umgeben. Als Lösung II diente eine bei 20° gesättigte Lösung von Tl Cl.

Konzentration in Lös. I.			Volt.	$K = \frac{[Tl]\,[S_2O_3]\,[S_3O_3Na]}{[Tl\,Na\,(S_2O_3)_2]}$
$Tl(S_2O_3)_2Na_3$	$Na_2S_2O_3$	$\overset{+}{Tl}$		
0,05	1,00	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	0,101	$7 \cdot 10^{-4}$
0,025	1,80	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	0,121	$9 \cdot 10^{-4}$
0,05	1,98	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	0,109	$8 \cdot 10^{-4}$
0,0125	0,80	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,113	$9 \cdot 10^{-4}$

Natrium-Zinkthiosulfat. Ein derartiges festes Salz ist nicht bekannt. Zinkthiosulfat, ZnS_2O_3 ist von RAMMELSBERG dargestellt und nach ihm mit Natriumthiosulfat löslich. Ich habe Lösungen von wechselnder Zusammensetzung, vom

[1] Zeitschr. phys. Chem. 33, 401.
[2] » » » 43, 41.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1151.
[4] Zeitschr. phys. Chem. 14, 193.

Gehalt 0,025 norm. ZnS_2O_3, 0,5 norm. $Na_2S_2O_3$ bis 0,025 norm. ZnS_2O_3, 2 norm. $Na_2S_2O_3$ auf ihren Gehalt an Zinkionen untersucht. Es zeigte sich, dass die Komplexbildung zwischen Zink und Natriumthiosulfat, wenn eine solche überhaupt eintritt, äusserst gering ist. Die kleinen Potentialdifferenzen, welche in Konzentrationsketten von oben erwähntem Schema gefunden wurden, sind etwa von derselben Grössenordnung wie diejenigen, welche sich zwischen den beiden Flüssigkeiten dieser Kette ausbilden, und können deshalb einer Berechnung nicht zu Grunde gelegt werden.

Die Zerfallskonstante K ist jedenfalls grösser als 0,5.

Natrium-Kadmiumthiosulfat. Cd $(S_2O_3)_4Na_6$. In fester Form scheint ein Natrium-Kadmiumthiosulfat bis jetzt nicht isoliert worden zu sein.

Die Lösungen I wurden aus Kadmiumsulfat und Natriumthiosulfat hergestellt. Als Elektroden wurden sowohl Streifen aus von KAHLBAUM bezogenem reinem Metall direkt angewandt als auch elektrolytisch abgeschiedenes im Wasserstoffstrom geschmolzenes Metall. Beide Elektroden zeigten gegen die 1. normale Kadmiumsulfatlösung die gleiche Potentialdifferenz. Als Lösung II wurde eine 1. normale Kadmiumsulfatlösung angewandt.

Konzentrationen in Lös. I.			Volt.	$K = \frac{[Cd][S_2O_3]^2[S_2O_3Na]^2}{[Cd\,Na_2\,(S_2O_3)_4]}$
$Cd(S_2O_3)_4Na_6$	$Na_2S_2O_3$	$\overset{++}{Cd}$		
0,025	0,92	$6,3 \cdot 10^{-8}$	0,180	$4 \cdot 10^{-8}$
0,020	0,94	$5,0 \cdot 10^{-8}$	0,183	$3,5 \cdot 10^{-8}$
0,010	0,47	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,162	$5 \cdot 10^{-8}$

Natrium-Nickelthiosulfat und *Natrium-Ferrothiosulfat.* Die für die Konzentrationsketten notwendigen Lösungen I wurden aus Nickel- bezw. Ferrosulfat und Natriumthiosulfat hergestellt. Ihre Konzentrationen wurden erheblich variiert, zeigten aber sämtlich gegen die entsprechende 1. norm. Sulfatlösung nur Potentialdifferenzen von 0,01—0,02 Volt, sodass ebensowenig wie beim Zink der Grad der Komplexbildung berechnet wurde.

Natrium-Bleithiosulfat. PbS_2O_3 wurde aus Bleiacetat mit Natriumthiosulfat gefällt. Die rein weisse Substanz ist mit

Natriumthiosulfat löslich; so wurden die Lösungen *a* und *b* dargestellt. Die Lösungen *c* und *d* wurden aus $Pb(NO_3)_2$ und Natriumthiosulfat bereitet. Mit letzteren wurden etwas niedrigere Potentialwerte erhalten. Als Lösung II wurde eine gesättigte Lösung von $PbCl_2$ angewandt.

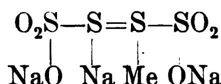
Konzentration in Lösung I.			Volt.	$K = \frac{[Pb][S_2O_3]^2[S_2O_3Na]^2}{[Pb\,Na_2(S_2O_3)_4]}$
$Pb(S_2O_3)_4Na_6$	$Na_2S_2O_3$	Pb		
a 0,05	1,00	$2 \cdot 10^{-7}$	0,146	$5 \cdot 10^{-8}$
b 0,01	1,00	$4 \cdot 10^{-8}$	0,164	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$
c 0,05	0,85	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,135	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$
d 0,01	0,20	$1 \cdot 10^{-5}$	0,095	$8 \cdot 10^{-8}$

Als Zusammenfassung der Versuchsresultate kann folgende Reihe der Zerfallskonstanten K aufgestellt werden. Der Wert für $Ag(S_2O_3)_2$ ist (l. c.) von BODLÄNDER ermittelt.

Ag	K	10^{-13}
Cd	$\sqrt{K}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Pb	$\sqrt{K}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
Tl	K	$8 \cdot 10^{-4}$
Ni, Fe	$\sqrt{K}$	$> 10^{-1}$
Zn	$\sqrt{K}$	$> 0{,}5$

Die absolute Grösse der Konstanten zeigt, dass die Natrium-Metallthiosulfate wenig beständige Komplexe sind. Es geben die Konstanten quantitativ an, was aus dem chemischen Verhalten im allgemeinen zu entnehmen ist.

Zufolge der den besprochenen Verbindungen wahrscheinlich zukommenden Konstitutionsformel



ist in denselben das Schwermetall an den Schwefel gebunden, und es kommt also für die Festigkeit des Komplexes die Atomaffinität des Metalls zum Schwefelatom in Betracht,

welches hier allerdings Bestandteil eines Radikals ist, das leicht Ionenladungen aufnimmt.

Es liegt hier der Fall vor, dass das Metallion sich mit einem negativ geladenen Radikal zu einem komplexen Anion vereinigt,[1] in derselben Weise wie bei den komplexen Cyaniden. Indessen ist eine Parallelität in der Beständigkeit dieser beiden Körperklassen nicht zu erkennen; es braucht ja nur auf die Beständigkeit der komplexen Cyanverbindungen des Zinks, Nickels und besonders des Eisens erinnert zu werden.

Andererseits zeigt sich auch kein Zusammenhang zwischen der Elektroaffinität und der Beständigkeit der komplexen Thiosulfate, wie folgende Zusammenstellung zeigt, in welcher unter »Elektr. Potential» die Spannung in Volt angegeben ist, welche zwischen den betreffenden Metallen und 1. norm. Lösungen ihrer Ionen besteht; die Potentialangaben sind, wie seit OSTWALDS Vorschlag gebräuchlich, auf die Normal-Kalomelelektrode bezogen, deren Potentialdifferenz gleich 0,560 Volt gesetzt ist.

Metall.	Elektr. Potential.	Zerfallskonstante.
Zn	+ 0,49	$\sqrt{K} = > 0{,}5$
Cd	+ 0,14	$\sqrt{K} = 2 \cdot 10^{-4}$
Fe	+ 0,06	$\sqrt{K} = > 10^{-1}$
Tl	+ 0,04	$K = 8 \cdot 10^{-4}$
Ni	— 0,05 (NEUMANN)	$\sqrt{K} = > 10^{-1}$
Pb	— 0,13	$\sqrt{K} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$
Ag	— $1{,}05_4$	$K = 1 \cdot 10^{-13}$

Wie man sieht, ist zwischen den beiden Zahlenreihen auch keine angenäherte Parallelität vorhanden. Wie schon oben erwähnt, kann ich den Herren ABEGG und BODLÄNDER, welche in ihren letzten Mitteilungen die Abweichungen von dem vermuteten Zusammenhang zwischen Elektroaffinität und Komplexbildung als Äusserungen der speziellen Atomaffinitäten betrachtet, nur beistimmen. Es ist somit auch nicht

[1] Derartige Komplexe, bei welchen zwei Ionen zusammentreten sind bei der systematischen Behandlung dieses Gebietes wohl von denjenigen Komplexen zu unterscheiden, bei welchen, wie bei den Ammoniakmetallsalzen u a., sich ein amphoterer Elektrolyt an ein Metallion anlagert.

überraschend, wenn in zahlreichen Fällen die Abegg-Bodländer'sche Regel nicht zutrifft.

II.

Es entsteht dann andererseits die Frage, welche Grössen ausser der Atomaffinität die Bildung und Beständigkeit der Komplexe bestimmen. Zur Beantwortung habe ich das Studium der Silberkomplexe verschiedener Stickstoffbasen angegriffen. Die Zerfallskonstanten sind nach denselben Methoden bestimmt, die an dieser Stelle bereits beschrieben wurden; denselben kommen folgende Werte zu, welche teilweise früheren Veröffentlichungen entnommen sind.

Base.	K
Äthylamin	$5 \cdot 10^{-8}$
Ammoniak	$5 \cdot 10^{-8}$
Methylamin	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$
Pyridin	$4 \cdot 10^{-6}$
Anilin	$2 \cdot 10^{-4}$
Harnstoff	$> 0{,}5$

Wir haben es bei den Silberverbindungen des Ammoniaks, Methylamins, Pyridins u. s. w. zweifellos mit einer direkten Bindung Ag—N zu thun; gleichwohl bilden diese Basen mit Silber Komplexe von recht verschiedener Beständigkeit, und andere Verbindungen, in welchen wir Amingruppen annehmen wie Harnstoff, bilden in wässriger Lösung, wie meine Versuche ergeben haben, überhaupt keine Komplexe. Dass die *Stärke* der Base und somit ihre Elektroaffinität hier nicht in Betracht kommen, habe ich schon früher erwähnt, noch deutlicher zeigen dies die obigen Ziffern sowie Resultate an anderen Komplexserien, über welche ich bald Mitteilung machen zu können hoffe.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle die Gesichtspunkte anzugeben, welche mich bei der Behandlung dieses Problems und bei der experimentellen Bearbeitung dieses Gebietes leiten.

Vor einiger Zeit habe ich die Frage aufgenommen, welche Folgerungen hinsichtlich der Metallammoniakverbindungen und analoger Körper sich ergeben, wenn man das Ammoniak als amphoteren Elektrolyten behandelt. Als amphotere Elektrolyte hat Bredig in seiner grundlegenden Arbeit[1] solche Stoffe bezeichnet, welche, wie etwa die Aminobenzoesäure sowohl Wasserstoff- als Hydroxylionen abspalten können. Macht man nun die Annahme, dass auch ein einzelnes Atom zugleich positive und negative Ladungen aufnehmen kann,[2] so lassen sich aus den für amphotere Elektrolyte gültigen Gleichungen die elektrochemischen Eigenschaften des Ammoniaks ableiten: Die starke alkaliähnliche Base NH_4OH geht in ihr Anhydrid NH_3 über, solange das Ionenprodukt des Wassers $[\overset{+}{H}][\overset{-}{OH}] = K_{Wasser} = 1{,}2 \,.\, 10^{-14}$ (25°) überschritten ist. Wegen der Dissoziation des vierten Wasserstoffatoms wird die grösste Teil der Hydroxylionen unter Bildung von NH_3 neutralisiert, und Ammoniak verhält sich demgemäss wie eine schwache Basis. Es wird das Gleichgewicht zwischen NH_4OH und NH_3 dem Massenwirkungsgesetz zufolge durch die Gleichung bestimmt:

$$\frac{[NH_4OH]^2}{[NH_3OHNH_4]} = \varkappa \frac{K_{Wasser}}{K_2 . K'_2} \text{ bezw. } \frac{[NH_4\,OH]}{[NH_3]} = \frac{K_{Wasser}}{K_2 \,.\, K_2'},$$

wenn mit [ ] die Konzentrationen bezeichnet werden und wenn:[3]

$$K_2 = \frac{[\overset{+}{NH_4}]\ [\overset{-}{OH}]}{[NH_4OH]} \text{ und } K'_2 = \frac{[\overset{-}{NH_3}OH]\ [\overset{+}{H}]}{[NH_4OH]} \text{ bezw.} = \frac{[\overset{+-}{NH_3}][\overset{+}{H}]}{[\overset{+}{NH_4}]}$$

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33. Vergl. auch WINKELBLECH, Zeitschr. phys. Chem. 36, 546.

[2] Aus Messungen der Zersetzungsspannungen von Ammoniaklösungen hat FRENZEL (Zeitschr. anorg. Chem. 32, 319) auf die Existenz eines Ions NH_2 geschlossen. Wenn man solche Schlüsse aus derartigen Messungen überhaupt als bindend betrachten will, so kann dieses Resultat als eine Stütze der obigen Annahme angesehen werden.

[3] Wie jede normale Hydrolyse (vergl. z. B. VAN'T HOFF-Vorlesungen 1,130) wird also die Hydratbildung durch die Dissoziationskonstanten des als Basis und des als Säure reagierenden Bestandteiles bestimmt. Vergl. BREDIG, Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33, 1900; EULER, Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 405, 1901, und FRENZEL, Zeitschr. anorg. Chem. 32, 319, 1902. Das dem obigen analoge Gleichgewicht Essigsäure-Essigsäureanhydrid wird l. c. (Zeitschr. phys. Chem. 36, 410) direkt durch Gleichung (4) dargestellt. Dieselbe ist den daraus abgeleiteten Gleichungen vorzuziehen, in welchen auch der Proportionalitätsfaktor $\varkappa$ durch einen Rechenfehler fortgefallen ist: dasselbe gilt für die Entwicklung S. 80 in Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi Bd 1. Es sei dies erwähnt, obwohl Missverständnisse bezgl. dieser allgemein bekannten Verhältnisse ausgeschlos-

Ammoniak wird nun, wie WHITNEY und MELCHER[1] und unabhängig davon ich[2] gezeigt haben, eine sehr starke Base, wenn ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $AgNH_3$ ersetzt wird. In Bezug auf die Konstitution dieser Base führt die obige Überlegung zu folgender Formel:[3]



Für die Bildung und Beständigkeit des Komplexes kommt dann ausser der Atomaffinität der amphotere Charakter des Stickstoffs in Betracht, d. h. dessen gleichzeitig basische und saure Eigenschaften. Über den Zusammenhang zwischen der amphoteren Natur von Verbindungen und ihrer Konstitution sind wir noch nicht genügend unterrichtet. Wichtig ist zunächst die weitere Prüfung des Befundes von WINKELBLECH,[4] dass in einer Reihe amphoterer Stoffe die stärkere Basis auch die stärkere Säure sein kann. Die amphotere Natur kommt nun nicht allein beim Stickstoff in Betracht, sondern nach obigem Schema auch beim Silber bezw. bei den anderen Metallen, welche derartige Verbindungen eingehen. Alles scheint darauf hinzudeuten, dass der scheinbare Valenzwechsel bei der Bildung von komplexen Verbindungen wie der scheinbare Valenzwechsel bei der Bildung von NH_3 aus NH_4OH aus den für amphotere Elektrolyte geltenden Beziehungen abgeleitet werden kann.[5] Der Vorteil, welchen eine solche Ableitung bietet, liegt in erster Linie in der Möglichkeit, Ammoniak und überhaupt Kom-

---

sen sind. Auch sei für die mit diesem Gebiet weniger Vertrauten noch eigens bemerkt, dass dem Proportionalitätsfaktor $\varkappa$ die physikalische Bedeutung der Dissoziationskonstanten

$$\varkappa = \frac{[CH_3\overset{-}{COO}]\,[CH_3\overset{+}{CO}]}{[CH_3\;CO_2OC_2H_3]}$$

zukommt.

Indessen haben wir über die Grösse derartiger elektrolytischer Dissoziationen noch gar keine Anhaltspunkte.

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 69, 1903.

[2] Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 1, 77, 1903.

[3] Auf die entsprechende Formulierung der Nickel-Kobalt und Platinabasen soll demnächst näher eingegangen werden.

[4] Vergl. auch die Ergebnisse von J. WALKER, Proc. Roy. Soc. Vol. 73, 155, 1904.

[5] Auch Komplexe wie $Ag(CN)_2$ lassen sich in derselben Weise behandeln.

plexe Verbindungen ohne Einführung von Co-, Bi- oder Kontravalenzen der heutigen Valenzlehre anzugliedern.[1]

Es wird nun gefragt werden, warum Metalle, wie Silber u. a., ihre amphoteren Valenzen in den rein wässrigen Lösungen ihrer Salze nicht zeigen. Dagegen ist zu erwiedern, dass diese Valenzen gerade in den wässrigen Lösungen der Metallsalze zu Geltung kommen müssen, und dass diese Valenzen bei der Bildung der Metallionen eine entscheidende Rolle spielen.

Die Annahme, dass die Metallionen nicht als geladene Atome im Wasser existieren, sondern durch physikalische oder chemische Kräfte mit dem Lösungsmittel verbunden sind, ist seit längerer Zeit häufig gemacht worden[2] und hat vor kurzem durch die Berechnung von F. KOHLRAUSCH[3] über die Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten eine starke Stütze, wenn nicht einen Beweis gefunden.

Vor einiger Zeit habe ich die Beweglichkeit der Chlor-, Brom- und Jodionen mit derjenigen der Moleküle Cl_2, Br_2 und J_2 verglichen. Während den *Halogenionen* nahezu gleiche Wanderungsgeschwindigkeit zukommt, verhielten sich die Diffussionskonstanten der *Halogenmoleküle* nach meinen Versuchen umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus ihren Molekulargewichten. In der kurzen Mitteilung[4] über dieses Resultat habe ich die Annahme gemacht, dass die elektrolytischen Ionen mit Molekülen des Lösungsmittels verbunden sind, dass aber die Ionen des Wassers, H und OH, hiervon eine Ausnahme machen, dass also die gemessene Beweglichkeit wirklich dem geladenen Wasserstoffatom bezw. der Hydroxylrestgruppe zukommt. Eine Berechnung über die innere Reibung elektrolytischer Lösungen[5] schien mir diese Modifikation der Hypothese der Ionenhydratation gut zu bestätigen.

Eine weitere Stütze für meine Schlüsse bilden die Resultate von CARRARA[6] über die Wanderungsgeschwindigkeit

[1] Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die »amphoteren Valenzen» eines Elektrolyten, also diejenigen, welche zur inneren Salzbildung Veranlassung geben, durchaus identisch sind mit den übrigen Valenzen.

[2] Vergl. z. B. OSTWALD, Lehrbuch II, Aufl. II, und die neuere Literatur, z. B. in Zeitschr. phys. Chem. 33, 401.

[3] Sitz. Ber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1900 und Proc. Roy. Soc. 1900.

[4] Wied. Ann. 63, 273, 1897.

[5] Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 536.

[6] Gaz. chim. 26 (1), 119.

von Ionen in anderen Lösungsmitteln als Wasser. Ich setze die Ziffern hierher, welche dieser Forscher für die Wanderungsgeschwindigkeit in Methylalkohol angiebt. Sie sind, wie die danebenstehenden Werte für Wasser, ausgedrückt in den älteren Einheiten des Leitvermögens.

Ion.	Wanderungsgeschwindigkeit in	
	Methylalkohol.	Wasser.
Li	27,8	39,8
Na	37,2	49,2
Ka	46,1	70,6
NH_4	46,8	70,4
H	32	325,0
Cl	49,5	70,2
Br	50,2	73,0
J	52,4	72,0
OH	32,0	170,0

Während bei den Metallionen eine Parallelität zwischen den Beweglichkeiten in beiden Lösungsmitteln unverkennbar ist, fallen die kleinen Beweglichkeiten des Wasserstoff- und Hydroxylions in Methylalkohol sofort auf beim Vergleich mit den grossen Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Ionen in Wasser.

Dies dürfte so zu deuten sein, dass die Ausnahmestellung der Ionen H und OH bezügl. der Hydratation die hohen Werte in Wasser bedingt. Wird HCl oder KOH in Methylalkohol gelöst, so verursacht die Vierwertigkeit des Sauerstoffs die Bildung der Komplexe



$$H(\overset{+}{C}H_3OH)_n \text{ bezw. } OH(\overset{-}{C}H_3OH)_m$$

Es sind also diese Ionen, nicht die Ionen H und OH, für welche die Werte gefunden sind. Derartige abnorm kleine Wanderungsgeschwindigkeiten sind auch in anderen Lösungsmitteln zu erwarten, in welchen der vierwertige Sauerstoff oder der fünfwertige Stickstoff die elektrolytischen Dissoziationen bedingen.

Über die Natur der angenommenen Verbindungen zwischen Ionen und Wasser sind früher speziellere Vorstellungen nicht geäussert worden; über die Zahl der möglicherweise gebundenen Wassermoleküle liegen recht verschiedene Angaben vor; ich erinnere an die Berechnung von BILTZ,[1] wonach bis zu 40 Wassermoleküle mit einem Ion verbunden sein können.

Abgesehen von den chemischen Tatsachen, welche z. B. beim Silberion erkennen lassen, dass das Ammoniak des Ions $\overset{+}{Ag}(NH_3)_2$ durch die entsprechende Anzahl Wassermoleküle ersetzt wird, spricht hierfür auch die auffallende physikalische Erscheinung, dass die Beweglichkeit des Ions $Ag(NH_3)_2$ sehr nahe mit derjenigen des Silberion zusammenfällt. Diese Beobachtung scheint mir die Annahme dass das Silberion ein geladenes Silberatom ist, fast auszuschliessen. Die beiden Beweglichkeiten sind (für 0,01 norm Lösungen bei 18°)

Silberion	51,8
$Ag(NH_3)_2$	52,0

Zufolge einer früher von mir angestellten Berechnung[2] ergiebt sich hieraus, dass die innere Reibung einer Lösung von Silbernitrat mit derjenigen einer gleichkonzentrierten Lösung von $Ag(NH_3)_2NO_3$ fast zusammenfallen muss.

Dies hat denn auch der Versuch ergeben, wie folgende Zahlen zeigen:

	η
$^1/_4$ n $Ag\,NO_3$	1,018
$^1/_2$ n NH_3	1,043
$^1/_4$ n $Ag\,(NH_3)_2\,NO_3$	1,020

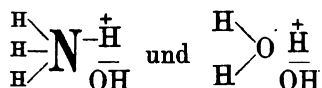
[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 1. Vergl. hierzu auch LOTHMAR und GARRARD und OPPERMANN, Göttinger Nachr. 1900, 70 und 85.

[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 536.

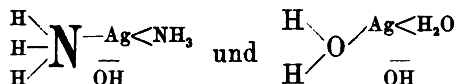
Mit einigen aus dieser Berechnung gezogenen Schlüssen hat sich Herr J. WAGNER (Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 867, 1903) nicht einverstanden erklärt, und zwar auf Grund seiner Beobachtung, dass in Mischungen organischer Flüssigkeiten das Phänomen der sog. »negativen» inneren Reibung auftreten kann. So wertvoll diese Beobachtungen an sich sind, so scheinen sie mir über die Ursachen der negativen inneren Reibung in elektrolytischen Lösungen gar nichts aussagen zu können.

Zu erwähnen ist hier auch die von chemischer Seite (MENDELEJEFF, WERNER u. a.) betonte Analogie zwischen den als Kristallwasser gebundenen Wassermolekülen und den in komplexen Verbindungen gebundenen Ammoniakmolekülen. Von den meisten Forschern wird in beiden Fällen eine analoge Bindung durch »Molekularkräfte« oder »Nebenvalenzen« angenommen.

Geht man nun von der obigen Darstellung der amphoteren Natur des Ammoniaks aus und erwägt, dass das Wasser seinem ganzen chemischen Verhalten nach der typische amphotere Elektrolyt ist, so führt die Analogie der Formeln:



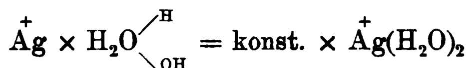
welche gleichzeitig der Vierwertigkeit des Sauerstoffs und der Molekulargrösse des Wassers entspricht zu den Formeln:



Es ergiebt sich somit als Konsequenz, dass das Silberion der wässrigen Lösungen als Komplex $Ag(H_2O)_2$ zu schreiben ist.

In den verdünnten wässrigen Lösungen der Salze des »zweiwertigen« Nickels und Kupfers und des »dreiwertigen« Kobalts haben wir die Ionen $\overset{++}{Ni}(H_2O)_4$, $\overset{++}{Cu}(H_2O)_4$, $Co(H_2O)_6$ anzunehmen, soweit nicht einwertige Ionen auftreten.

Ausser den Ionen $\overset{+}{Ag}(H_2O)_2$, deren Konzentration wir z.B. mit Hülfe der Leitfähigkeit in der bekannten Weise messen, müssen wir noch eine, wenn auch ausserordentlich geringe Zahl von Ionen $\overset{+}{Ag}$ in der wässrigen Lösung annehmen. Gleichwohl müssen die freien Ionen $\overset{+}{Ag}$, deren Konzentration die Ionenkonzentration $Ag(H_2O)_2$ nach der Gleichung



$$\overset{+}{Ag} \times H_2O\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown OH\end{matrix} = \text{konst.} \times \overset{+}{Ag}(H_2O)_2$$

bestimmt, die entscheidende Rolle spielen bei der Ausbildung der Potentialdifferenz zwischen Metall und Metallsalzlösung, etwa Silber und Silbernitrat.

Aus dem Obigen ergiebt sich nun unmittelbar eine Folgerung in Bezug auf die sog. Lösungstension der Metalle, welche kurz dargelegt werden soll:

Nachdem es HELMHOLTZ gelungen war, den Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten und den Konzentrationen der Lösungen aufzufinden und erstere auf thermodynamischem Wege exakt zu berechnen, hat NERNST[1] die elektromotorische Kraft dieser Ketten auf Grund der Theorien des osmotischen Druckes und der freien Ionen berechnet und dabei spezielle Vorstellungen über das Entstehen der elektromotorischen Kräfte abgeleitet.

Die Gleichung, welche die Potentialdifferenz Metall-Elektrolyt darstellt

$$E = -\frac{RT}{n} \ln p + \text{konst.}$$

entwickelte NERNST unter Einführung des Begriffes Lösungstension weiter, indem er

$$\text{konst.} = \frac{RT}{n} \ln P$$

setzte, wo der Grösse P die physikalische Bedeutung der Lösungstension zukommt.

Es ergab sich also für die Potentialdifferenz (E) Metall-Elektrolyt:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

oder in anderer Form:

$$\frac{RT}{n} \ln p + E = \frac{RT}{n} \ln P$$

Das Gleichgewicht ist hergestellt, wenn osmotische Kraft + elektrische Kraft = Lösungskraft geworden ist.

Aus den Werten von E und p hat man nach der obigen Formel P berechnet. Es geht aus dieser Formel hervor, wie der Wert von P bei gegebener Potentialdifferenz sich ändert, wenn für p ein anderer Wert eingesetzt wird. Nun stellt p,

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 129, 1889.

wovon oben ausgegangen wird, nicht den Wert der Ionen $\overset{+}{Me}$ sondern (sehr angenähert) denjenigen der Ionen $\overset{+}{Me}(H_2O)_n$ dar, und es muss der osmotische Druck der Ionen $\overset{+}{Me}$ einen ausserordentlich viel kleineren Wert besitzen als denjenigen, welcher sich aus dem Leitvermögen ergiebt.

Damit sinkt aber auch der Wert von P zu einem sehr viel kleineren Betrag als bis jetzt angegeben wurde.

Die Grösse P, wie sie bisher definiert und ermittelt wurde und welche als »scheinbare Lösungstension» bezeichnet werden kann, verbleibt natürlich eine für jedes Metall in Bezug auf ein bestimmtes Lösungsmittel charakteristische Grösse, wenn auch die Bedeutung, welche ihr beigelegt wurde, in Widerspruch mit notwendig werdenden Annahmen gerät. Ein Anhaltspunkt für die wirkliche Grösse eines Lösungsdruckes scheint jetzt nicht vorhanden zu sein; auch ist von vornherein nicht zu sagen, ob derselbe vom Lösungsmittel unabhängig sein wird oder nicht. Offenbar müsste der scheinbare Lösungsdruck P mit dem wirklichen Lösungsdruck Π durch die Gleichung verbunden sein:

$$P = \frac{\Pi}{K}$$

wenn

$$K = \frac{[\overset{+}{Me}][H_2O]^n}{[\overset{+}{Me}(H_2O)_n]}$$

Bekanntlich hat es sich, besonders durch die interessanten Versuche von JONES[1] gezeigt, dass P mit dem Lösungsmittel sich sehr stark ändert. So ist z. B.[2] »die Lösungstension des Zinks in Äthylalkohol 10^8 mal kleiner als in Wasser».

Die nächstliegende Annahme scheint hier zu sein, dass die z. B. für Zn erhaltenen, so verschiedenen Werte von P durch die ungleiche Grösse der Konstanten K, also durch die ungleiche Stabilität der Zink-Wasser- und der Zink-Alkoholkomplexe bedingt ist. Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, dass die Verschiedenheit der P-Werte in Wasser und Alkohol auf der ungleichen »Löslichkeit» bezw. dem ungleichen Lösungsdruck der Metalle beruht, besonders

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 14. 346.
[2] H. C. JONES und A. W. SMITH. Amer. Chem. J. 23, 397.

wenn man der NERNST'schen Vorstellung folgt. Indessen ist zu fragen, ob diese Vorstellung den Tatsachen am besten entspricht.

NERNST ist von der Analogie ausgegangen, welche nach VAN'T HOFF zwischen dem gasförmigen und gelösten Zustand, und demgemäss zwischen Verdampfung und Auflösung besteht.

Aus der Fähigkeit der Stoffe, in Lösung zu gehen, hat dann NERNST auf einen dem Dampfdruck analogen Lösungsdruck geschlossen. Über einen solchen ist für Stoffe, welche als neutrale Moleküle in Lösung gehen, nichts Näheres bekannt; für diese Stoffe ist die gemachte Annahme plausibel, wenn sie auch weder notwendig, noch fruchtbar war.

Dass aber elektrisch neutralen Körpern, flüssigen oder festen, ein gewisser Druck innewohnt, ihre Atome elektrisch geladen in das angrenzende Medium zu senden, dafür dürfte ein Anhaltspunkt nicht vorhanden sein. NERNST hat früher[1] selbst die Unsicherheit seiner Anschauung erwähnt, indessen scheint es der neueren Literatur zufolge nicht unnötig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Darstellung, welche die Lösungstension gefunden hat, keineswegs mit dem Lehrgebäude der modernen Elektrochemie verknüpft ist.

Es ist hervorzuheben, dass die obigen Überlegungen über die Grösse der Konstanten P an dem Gültigkeitsbereich der für Konzentrationsketten geltenden Formeln nichts ändern, was ja auch schon daraus hervorgeht, dass dieselben ohne Einführung spezieller Vorstellungen über den Mechanismus des Vorgangs durch Helmholtz[2] berechnet werden konnten.

Immerhin können spezielle Vorstellungen bei der Ausarbeitung der noch unsicheren Theorien der elektrischen Doppelschicht und der absoluten Potentiale von Nutzen sein, und ich möchte daher in Kürze die Auffassung der hierher gehörigen Vorgänge skizzieren, welche mir z. Z. die nächstliegende zu sein scheint.

Nach den Darstellungen, welche die metallische Leitung in letzterer Zeit, besonders durch RIECKE[3] und DRUDE,[4] gefunden hat, denken wir uns die Metalle bestehend aus Atomen, mit

[1] L. c. p. 153.
[2] Vergl. auch ARRHENIUS, Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 28, 1901, und 37, 315 (1901).
[3] Wied. Ann. 66, 353, 1898.
[4] Drudes Ann. 1, 566, und 3, 369, 1900.

welchen die positiven elektrischen Äquivalentladungen mehr oder weniger fest verbunden sind. Die Wirkung dieser positiven Ladungen wird nach aussen hin durch die ihnen entsprechenden negativen Ladungen neutralisiert. Wir haben also die positiven Metallatome bereits in der Elektrode vorhanden.

In der Lösung des Metallsalzes muss nun die Gleichung gelten:

$$K = \frac{[\overset{+}{Me}][H_2O]^n}{[Me(H_2O)_n]}$$

Innerhalb des Metalles muss ein Gleichgewicht zwischen neutralen und positiv geladenen Metallatomen und negativen Einheitsladungen $\overset{-}{el}$ bestehen von der Form:

$$[\overset{+}{Me}][\overset{-}{el}] = \varkappa \, Me$$

Durch diese beiden Gleichungen wird die Konzentration $[\overset{+}{Me}]$ in beiden an einander grenzenden Medien bestimmt.

Nun muss $[\overset{+}{Me}]$, wie jede andere Molekülart, dem BERTHELOT'schen Verteilungssatz folgen; die Verteilungskonstante sei $\mathfrak{K}$.

Die Potentialdifferenz zwischen Metall und Metallsalzlösung ist dann gleich Null, wenn die Verteilungskonstante $\mathfrak{K}$ dem Verhältnis der Konzentrationen [Me] in beiden Phasen gleich ist.

Eine einfache Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergiebt die Potentialdifferenz, welche im allgemeinen zwischen Metall und Metallsalzlösung auftreten muss:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{1}{\mathfrak{K}} \frac{\dfrac{[Me]\varkappa}{[\overset{-}{el}]}}{\dfrac{[\overset{+}{Me}(H_2O)_n]K}{[H_2O]^n}}$$

Was das Gebiet der komplexen Verbindungen angeht, so möchte ich hier nur kurz auf zwei Punkte aufmerksam machen.

In den früheren Arbeiten von OSTWALD, KISTIAKOWSKY, ZENGHELIS, sowie in den neueren von BODLÄNDER und mir, ist

die Konzentration der in der Komplexlösung vorhandenen Metallionen nach der Formel:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{p}{p_2}$$

berechnet worden, und auf Grund der so gefundenen Konzentration der Ionen z. B. $[\overset{+}{Ag}]$ die Grösse der Konstanten

$$K = \frac{[\overset{+}{Ag}]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]}$$

abgeleitet worden.

Wenn nun nach dem oben Gesagten die Konzentration der Ionen $\overset{+}{Ag}$ eine erheblich kleinere ist, so ändert sich damit natürlich auch die absolute Grösse der Konstanten K. Indessen bleibt natürlich auch die frühere Konstante eine für jeden Komplex charakteristische Grösse, und die ihr zu Grunde liegende Berechnungsweise soll und muss beibehalten werden, bis in Bezug auf die Grösse der Ionenkonzentration $\overset{+}{Ag}$ ein Anhaltspunkt gefunden ist.

Bei der Bildung von z. B. Ammoniakkomplexen in wässriger Lösung verteilen sich die Metallatome — entgegen den bis jetzt gebräuchlichen Vorstellungen — zwischen zwei amphoteren Elektrolyten, Ammoniak und Wasser.

Was für die Komplexbildung in wässriger Lösung in Betracht kommt, ist vor allem das *Verhältnis* zwischen den beiden Konstanten

$$K = \frac{[Me]\,[NH_3]^n}{[Me(NH_3)_n]} \text{ und } K' = \frac{[Me]\,[H_2O]^m}{[Me(H_2O)_m]}$$

Letztere Konstante K' steht, wie oben gezeigt, in direktem Zusammenhang mit der Lösungstension. Diese Überlegung ist, wie ich glaube, geeignet, die Bedingungen für die Gültigkeit der ABEGG-BODLÄNDER'schen Regel zu liefern.

Stockholms Högskola.

Tryckt den 8 juni 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Meddelande från Uppsala kemiska laboratorium.

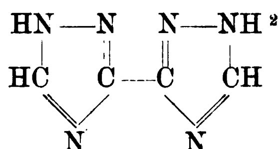
Om Bistriazolföreningar.

Af E. L. RINMAN.

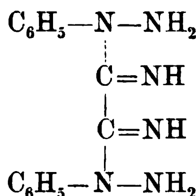
Meddelad den 11 maj 1904 af P. T. CLEVE och O. PETTERSSON.

Det föreliggande arbetet afser att lämna dels en kort öfversikt öfver hittills framställda bistriazolföreningar och en granskning af bevisen för dessa föreningars formler, dels en redogörelse för mina egna undersökningar af bistriazolföreningarna och deras formler.

Bistriazolföreningarna hafva upptäckts af BLADIN[1], hvilken år 1888 framställde det första bistriazolderivatet, d. v. s. en förening hänförande sig till grundtypen:



Vid framställningen af sina bistriazolföreningar utgick BLADIN från den af SENF[3] framställda föreningen cyanfenylhydrazin, hvars formel af framställaren skrefs:

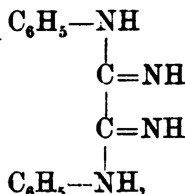




---

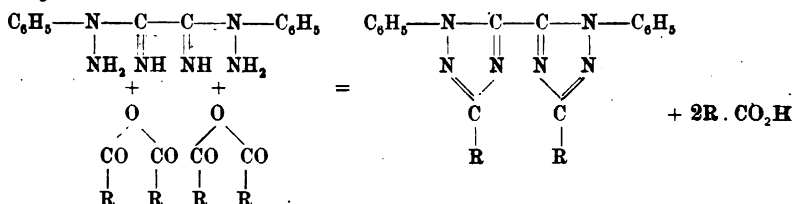
[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21: 3064.
[2] H-atomens plats är naturligen likgiltig.
[3] Journ. für prakt. chem. 35: 531.

Denna formulering gaf SENF föreningen af tvenne skäl. Dels ansåg han densamma vara analogt sammansatt med HOFMANS[1] cyananilin,



af hvilken den genom inverkan af fenylhydrazin kunde erhållas, dels fann han att osymmetriska hydraziner ej gåfvo några cyanadditionsprodukter. Denna SENFS formel för cyanfenylhydrazin blef af BLADIN bibehållen, isynnerhet som den var analog med hans dicyanfenylhydrazinformel och all anledning fanns att antaga det dessa ämnen hade analog sammansättning.

Genom att låta syre-anhydrider eller -klorider inverka på cyanfenylhydrazin erhöll BLADIN bistriazolföreningar enligt följande schema:



Enligt denna metod har BLADIN[2] framställt och karakteriserat följande bistriazolföreningar: bisfenylmetyl-, bisfenyletyl-, bisfenylpropyl-, bisfenylisopropyl- samt bisdifenyl-triazol.

Analogt med det sätt, hvarpå SENF framställt cyanfenylhydrazin har BLADIN framställt cyan-p-tolylhydrazin samt genom inverkan af syre-anhydrider eller -klorider på detsamma erhållit och karakteriserat följande bistriazolföreningar: bis-p-tolylmetyl-, bis-p-tolyletyl- samt bis-p-tolylfenyl-triazol.

Genom att låta cyanväte inverka på fenylhydrazin erhöllo E. FISCHER och F. MÜLLER[3] en bas, som genom analys

[1] Ann. d. Chem. und Pharm. 66: 121.

[2] Nova Acta Reg. Soc. Scient. Ups. Ser. III. Upsala 1893. Detta arbete utgör en sammanfattning af uppsatser förut publicerade i Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18: 1544, 2907; 19: 2598; 21: 3063; 22: 796, 1748, 3114; 23: 1810, 3785; 25: 174, 183, 189, 741, 1411; samt i författarens gradualafhandling, publicerad i Upsala år 1888.

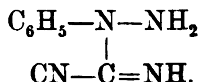
[3] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 27: 185.

uppvisades hafva sammansättningen $C_{14}H_{12}N_6$ och som i öfrigt ägde cyanfenylhydrazins egenskaper. Att denna bas också verkligen var cyanfenylhydrazin uppvisade de genom att medelst inverkan af syreanhydrider på densamma framställa och identifiera några af BLADINS bistriazolföreningar, nämligen bisfenylmetyl-, bisfenyletyl- samt bisfenylpropyl-triazol. Dessutom framställde de genom att koka basen med myrsyra föreningen bisfenyltriazol, hvilken förening BLADIN ej framställt.

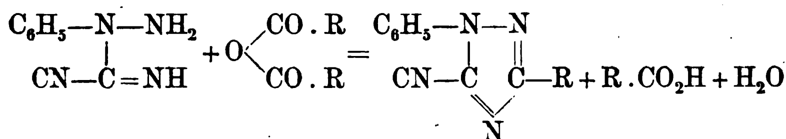
De bistriazolföreningar, jag ofvan omnämnt, äro de enda hittills i litteraturen beskrifna. Beträffande föreningarnas sammansättning hafva emellertid afhandlingar publicerats af BAMBERGER och DE GRUYTER[1], hvilka afse att bevisa det de BLADINSKA formlerna för bistriazolföreningarna äro oriktiga. Det är nu min afsikt dels att granska hittills framställda bevis angående bistriazolföreningarnas formler dels att beskrifva af mig själf företedda sådana.

Då denna formelfråga intimt sammanhänger med frågan om de enkla triazolföreningarnas formler, börjar jag med en utredning däraf.

Upptäckaren af triazolföreningarna är likaledes BLADIN[2], hvilken äfven formulerade deras sammansättning. Utgångsmaterialet vid BLADINS triazolsynteser var den af E. FISCHER[3] framställda föreningen dicyanfenylhydrazin, hvilken BLADIN gaf formeln:



Genom kondensation af denna förening med syreanhydrider erhöll han triazolderivat enligt formeln:

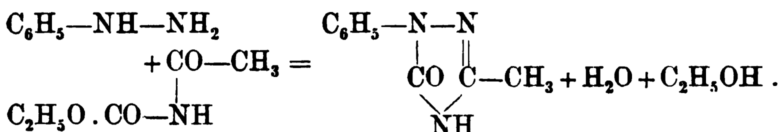


Den härvid bildade föreningen är således (1)-fenyl-(3)-R-(5)-cyantriazol. Triazolens formel bestämmes sålunda af dicyanfenylhydrazinets formel. Att denna förening har den

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26: 2385 samt i den senares Inaug. dissert. München 1893.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18: 1544.
[3] Ann. d. Chem. und Pharm. 190: 138.

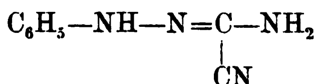
sammansättning BLADIN föreslagit motiverar han i sin afhandling: »Über Triazol- und Bistriazolverbindungen»[1] genom en synnerligen förtjänstfull experimentell utredning.

Någon tid efter det BLADIN publicerat sina första arbeten om triazolföreningarna framträdde en annan författare ANDREOCCI[2] och beskref triazolföreningar framställda på annat sätt. Han erhöll nämligen genom inverkan af fenylhydrazin på acetyluretan enligt formeln:



föreningen »(1)-fenyl-(3)-metyl-(5)-pyrrodiazolon», af hvilken han genom reduktion framställde (1)-fenyl-(3)-metyltriazol.

Föreningen (1)-fenyl-(3)-metyltriazol har äfven framställts af BLADIN. Vid jämförelse af de båda på olika sätt erhållna föreningarna visade det sig dock, att de ej voro identiska utan isomera. Båda föreningarna voro emellertid öfverförbara i samma (1)-fenyltriazol. Då på grund häraf i föreliggande fall endast tvenne isomera former för (1)-fenylmetyltriazolen äro tänkbara, måste följaktligen den enes formel vara oriktig. ANDREOCCI framhöll, att felet låg på BLADINS sida i hans dicyanfenylhydrazinformel, samt uppvisade att om BLADIN i stället skref denna formel



blefve sakförhållandet förklaradt.

Ingendera af de båda författarne lyckades emellertid åstadkomma afgörande bevis för riktigheten af sina formler. Sådana presterades dock år 1893 af WIDMAN[3] och oberoende af honom samma år af BAMBERGER och DE GRUYTER[4], hvarigenom den uppfattning ANDREOCCI haft visades vara riktig.

[1] Nova Acta Reg. Soc. Scient. Ups. Ser. III. Upsala 1893.

[2] Regia Università degli Studi di Roma. Instituto chimico Richerchi eseguite nell' Anno Scolastico 1890—1891 § 469.

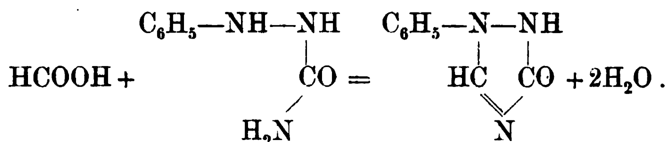
[3] Ber. d. deutsch. o. s. v. 26: 2617.

[4] Ber. o. s. v. 26: 2385, 2783 samt i de Gruyters gradualafh. München 1893: Über Formazylmethylketon und eine neue Synthese von Triazolderivaten.

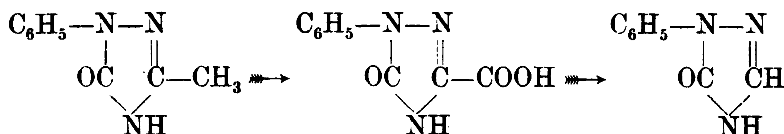
Den väg WIDMAN betjänade sig af vid sin bevisföring var följande. Han utgick från föreningen fenylsemikarbazid, hvilken framställts af E. FISCHER[1] och af honom till fullo uppvisats äga formeln:



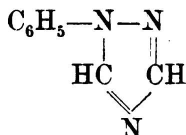
Denna förening kondenserade WIDMAN med myrsyra, hvarvid han erhöll (1)-fenyl-(3)-oxitriazol enligt formeln:



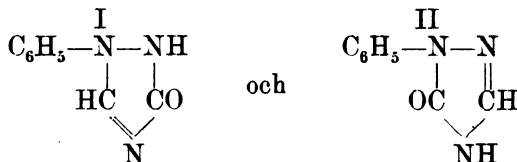
En med denna isomer förening erhöll ANDREOCCI i (1)-fenyl-(5)-pyrrodiazolon genom oxidation af metylgruppen i (1)-fenyl-(3)-metyl-(5)-pyrrodiazolon samt kolsyreafspaltning enligt schemat:



Att de båda ifrågavarande oxitriazolföreningarna verkligen äro triazolderivat hafva både ANDREOCCI och WIDMAN[2] uppvisat genom att reducera de respektive föreningarna med fosforpentasulfid till ett och samma triazolderivat

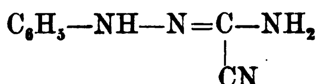


Då nu för föreningen fenyloxitriazol eller såsom ANDREOCCI nämner den »fenylpyrrodiazolon» endast tvenne formler äro möjliga,

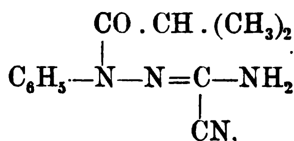


[1] Ann. d. Chem. und Pharm. 190: 113.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26: 2612.

samt den oxitriazol WIDMAN framställt säkert har formeln I, måste den af ANDREOCCI framställda, hvilken med denna är isomer, hafva formeln II. Då vidare denna formel just är den ANDREOCCI gentemot BLADIN förfäktat, följer däraf, att den förres uppfattning måste vara den riktiga och således också dicyanfenylhydrazins formel vara:

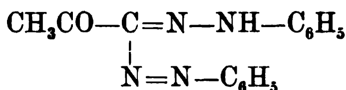


I en senare uppsats vederlägger WIDMAN[1] dessutom ett af de viktigare skälen BLADIN anfört för sin formel, nämligen att osymmetriska hydraziner ej gifva cyanadditionsprodukter. Han beskrifver nämligen däri, huru det lyckats honom att genom inverkan af cyan på α-isobutyrylfenylhydrazid erhålla β-dicyan-α-isobutyrylfenylhydrazin



hvilken förening han fullt uppvisat vara den uppgifna genom att af densamma framställa och identifiera föreningen (1)-fenyl-(3)-cyan-(5)-isopropyltriazol.

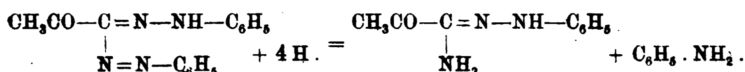
Utgångspunkt för BAMBERGERS och DE GRUYTERS bevismetod är föreningen formazylmetylketon, hvilken förening genom en följd utmärkta arbeten af bland andra JAPP och KLINGEMANN[2], VON PECHMANN[3], CLAISEN[4] och BAMBERGER[5] säkert uppvisats hafva konstitutionen



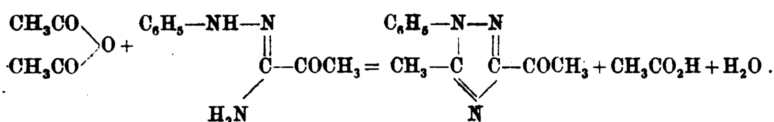
Genom inverkan af svafvelammonium på formazylmetylketon erhöllo BAMBERGER och DE GRUYTER under afspaltning af anilin föreningen acetylamidrazon

---

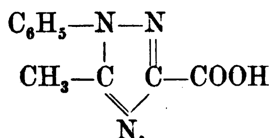
[1] Ber. o. s. v. 27: 1964.
[2] Ann. o. s. v. 247: 190.
[3] Ber. o. s. v. 25: 3175.
[4] Ber. o. s. v. 25: 746.
[5] Ber. o. s. v. 25: 3201, 3539.



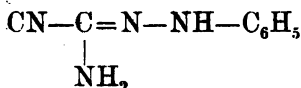
Att här verkligen bildas acetylamidrazon har af de båda författarne till full evidens bevisats. Denna förening kondenseras synnerligen lätt med acetanhydrid till ett triazolderivat:



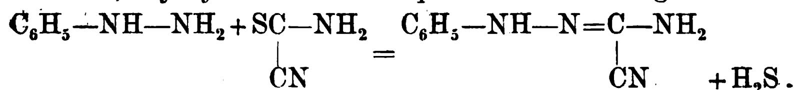
Oxideras denna förening, erhålles:



hvilken förening således är (1)-fenyl-(5)-metyl-(3)-triazolkarbonsyra. Afspaltas kolsyra ur sistnämnda karbonsyra, erhålles (1)-fenyl-(5)-metyltriazol. Dessa föreningar hafva af de båda författarne framställts och karakteriserats; framställningsmetoden utesluter hvarje annan formulering af reaktionsförloppet. Då nu BLADIN framställt och karakteriserat föreningar, som enligt hans formler borde vara med ofvannämnda isomera men hvilka i stället äro fullt identiska, måste detta bero på att BLADINS formler äro oriktiga. De båda författarne uppvisa vidare, att denna oriktighet blir rättad, om den ANDREOCCISKA uppfattningen af dicyanfenylhydrazinets formel tillämpas, d. v. s. om dicyanfenylhydrazin uppfattas vara cyanamidrazon och sålunda äga formeln:



För att ytterligare styrka denna uppfattning hafva BAMBERGER och DE GRUYTER genom direkt syntes sökt framställa föreningen dicyanfenylhydrazin. Detta hafva de utfört genom att låta fenylhydrazin inverka på flaveanväte enligt formeln:



Beviskraften hos denna syntes blir emellertid nära nog ingen genom det sätt, hvarpå den utförts, och därigenom att den erhållna produkten ej tillräckligt identifierats Syntesen har utförts af DE GRUYTER[1] på det sätt, att han tillsatt en alkohollösning af 3,1 gr. fenylhydrazin till en alkohollösning af 2,5 gr. flaveanväte och uppvärmt en stund. Härvid erhålles visserligen utveckling af svafvelväte. Genom detta förfaringssätt bildas emellertid flere produkter, såsom rubeanväte, diamidrazon o. s. v., och antagligen minst cyanamidrazon, hvilket ock af framställaren omnämnes. Han erhåller emellertid en kropp, som han anser vara cyanamidrazon. Som skäl därtill kan han dock ej anföra något annat än att utseende, otydlig smältpunkt och en kväfvebestämning på 0,0734 gr. substans stämma samt att föreningen ger tvenne reaktioner, som visserligen tillkomma cyanamidrazon men också andra ämnen. Detta kan naturligen ej vara tillräckligt för att identifiera föreningen. En omsorgsfull karakterisering af den erhållna produkten är i detta fall så mycket nödvändigare som flaveanväte lätt reagerar på annat sätt än genom svafvelatomen. Så t. ex. reagerar flaveanväte i alkohollösning med hydrazinhydrat, så att HCN afspaltas och sulfosemikarbazid bildas. Vid denna reaktion afspaltas äfvenledes ymnigt med H_2S, hvarför vi således hafva ett analogt fall med det ifrågavarande experimentet. Att H_2S-utvecklingen i det af mig anförda exemplet är en bireaktion, hvilket i den experimentella delen skall uppvisas, gör till saken ingenting.

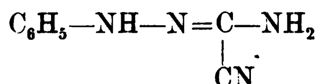
Då emellertid ju all anledning finnes att antaga på grund af hvad förut bevisats angående cyanamidrazonets formel, att syntesen verkligen går i den af DE GRUYTER omnämnda riktningen, har jag med lämplig modifiering utfört det ifrågavarande experimentet. Detta har för mig varit jämförelsevis lätt därigenom att jag funnit en metod att i större mängder framställa rent flaveanväte. Den i litteraturen af ANSCHÜTZ[2] angifna metoden, hvilken DE GRUYTER användt, ger mycket dåligt utbyte, hvarför jag förmodar, att bristen på material varit största hindret för DE GRUYTER att fullständigt utreda den ifrågavarande syntesfrågan.

Vid mina experiment har jag funnit, att cyanamidrazon verkligen bildas i det ifrågavarande fallet, hvilket jag upp-

[1] Inaugural dissert. München 1893.
[2] Ann. d. Chem. und Ph. 254: 262.

visat genom att af den erhållna produkten framställa och identifiera ett af BLADINS triazolderivat. Däremot hafva mina försök att af flaveanväte och fenylhydrazin erhålla fenylsulfosemikarbazid misslyckats. Metoden att af flaveanväte och fenylhydrazin framställa cyanamidrazon är dock ej praktiskt duglig, då den ger dåligt utbyte.

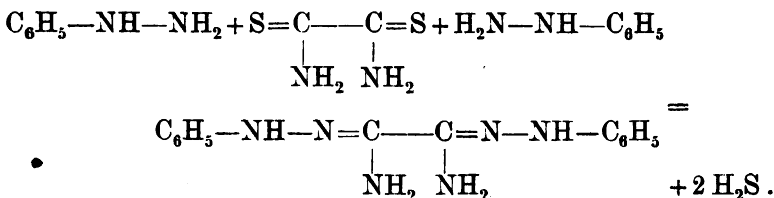
Genom de bevis jag nu relaterat är fullkomligt styrkt, att föreningen dicyanfenylhydrazin eller såsom den lämpligare kallas cyanamidrazon har konstitutionen:



$$C_6H_5—NH—N=C(CN)—NH_2$$

Detta har äfven bekräftats genom alla efterföljande arbeten på området.

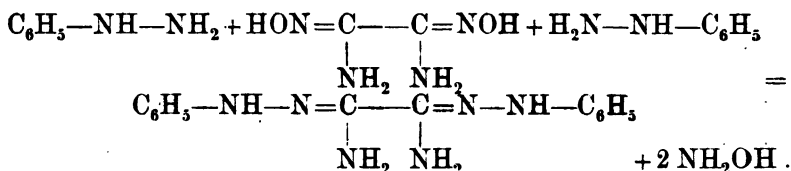
Sedan nu de enkla triazolernas sammansättning är fullt utredd, öfvergår jag till frågan om cyanfenylhydrazins och bistriazolföreningarnas formler. Såsom jag förut nämnt, fann redan BLADIN, att cyanfenylhydrazin och dicyanfenylhydrazin i sina reaktioner visade så stor öfverensstämmelse, att de borde vara analogt sammansatta. Detta förhållande gaf BAMBERGER och DE GRUYTER en bevismetod, som stod i direkt sammanhang med deras föregående arbete på området. Liksom flaveanväte med fenylhydrazin gaf cyanamidrazon, borde rubeanväte och fenylhydrazin gifva diamidrazon, hvilken sistnämnda förening borde vara identisk med cyanfenylhydrazin. Detta funno de äfven vara förhållandet. Rubeanväte och fenylhydrazin reagerade med hvarandra i alkohollösning under utveckling af H_2S enligt formeln:



$$C_6H_5—NH—NH_2 + S=C(NH_2)—C(NH_2)=S + H_2N—NH—C_6H_5 = C_6H_5—NH—N=C(NH_2)—C(NH_2)=N—NH—C_6H_5 + 2\,H_2S.$$

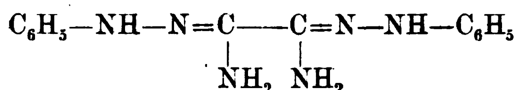
Emellertid måste man äfven vid detta deras experiment göra den anmärkningen, att den erhållna produkten ej tillräckligt identifierats. På grund häraf förlorar beviset betydligt i värde, så mycket mera som äfven här ej en enhetlig reaktion föreligger.

De båda författarne hafva äfven syntetiserat diamidrazon genom att behandla den af rubeanväte och hydroxylamin framställda föreningen cyanamidoxim[1] med fenylhydrazin enligt formeln:



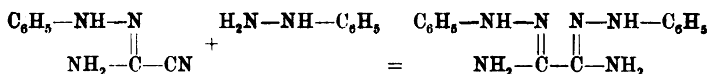
Gent emot denna syntes måste samma anmärkning göras som emot de föregående synteserna, att den erhållna produkten ej tillräckligt identifierats.

Då sålunda de bevis BAMBERGER och DE GRUYTER framlagt för att SENFS cyanfenylhydrazin är diamidrazon med sammansättningen:



ej på anförda grunder kunna anses fullt tillfredsställande, har jag genom tvenne olika synteser bevisat riktigheten af den af dem uppställda formeln.

I ena fallet utgick jag från cyanamidrazon och adderade till denna förening genom uppvärmning i slutet rör och alkoholisk lösning 1 mol. fenylhydrazin enligt formeln:

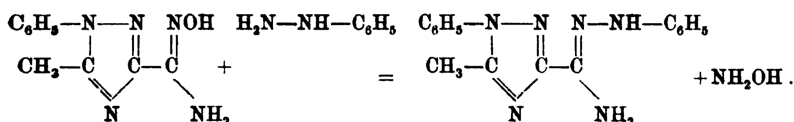


Att det verkligen var denna förening som bildats, uppvisade jag dels genom att jämföra föreningens egenskaper med SENFS cyanfenylhydrazin, dels genom att medelst kokning med myrsyra däraf framställa bis-(1)-fenyltriazol. Till yttermera visso framställde jag af SENFS cyanfenylhydrazin genom kokning med myrsyra samma förening. Den af mig på dessa tvenne sätt erhållna bistriazolföreningen visade sig vara identisk med den af E. FISCHER och F. MÜLLER framställda.

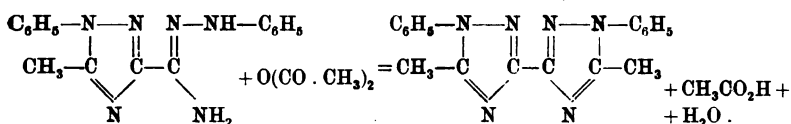
---

[1] B. och de G. hafva erhållit sin cyanamidoxim genom att låta cyan inverka på hydroxylamin.

Vid min andra metod att bevisa cyanfenylhydrazins formel utgick jag från den af BLADIN framställda föreningen (1)-fenyl-(5)-metyl-(3)-triazenylamidoxim [1]. Genom att behandla denna förening i alkohollösning med fenylhydrazin under uppvärmning i slutet rör, fick jag fenylhydrazin att uttränga hydroxylamin under bildning af en amidrazon enligt formeln:

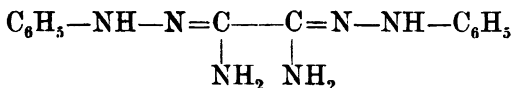


Kokas nu denna amidrazon med acetanhydrid, bildas bisfenylmetyltriazol enligt formeln:

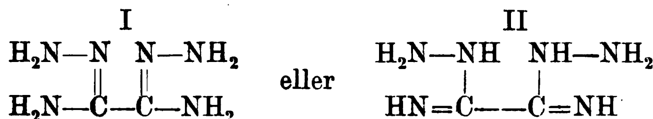


Genom sitt egendomliga förhållande vid smältning samt genom sitt kloroplatinat är denna förening lätt identifierad med den af BLADIN framställda.

Genom hvad jag nu anfört är till fullo bevisadt att SENFS cyanfenylhydrazin är diamidrazon med formeln:



Jag öfvergår nu till de öfriga bistriazolföreningar jag framställt. Därvid har jag utgått från den af CURTIUS [2] år 1894 framställda föreningen cyanhydrazin, hvilken har formeln:

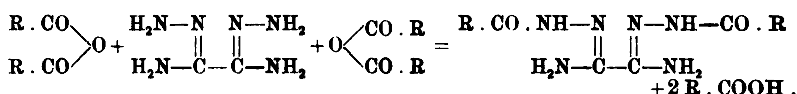


Af dessa båda formler synes mig formeln I vara den, som i det föreliggande fallet är den sannolikaste, hvarför jag

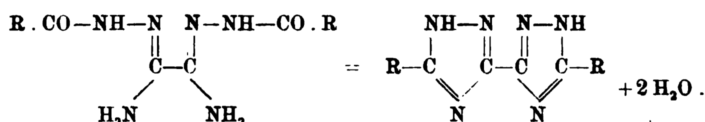
[1] Här användes naturligen den nyare triazolformeln.
[2] Journ. für prakt. Chem. 50: 245.

i det följande använder den. För de däraf bildade bistriazolernas formler är det likgiltigt, hvilkendera af de båda formlerna som användes.

Låter man syre-anhydrider eller -klorider inverka på cyanhydrazin, bildas en kondensationsprodukt enligt formeln:



Denna kondensationsprodukt kan sedan genom användande af lämpliga kondensationsmedel vidare kondenseras under afspaltning af H_2O till en bistriazolförening:



Låter man i förevarande fall R betyda H, d. v. s. kokar cyanhydrazin med myrsyra, erhålles den osubstituerade bistriazolen själf. Denna förening har jag framställt liksom jag också framställt föreningar, där R betyder radikalerna: metyl, etyl, isopropyl samt fenyl. Jag har funnit, att den härvid bildade första kondensationsprodukten med olika lätthet kondenseras till bistriazolförening. Så kan exempelvis kondensationen lätt utföras genom kokning med isättika, där R betyder metyl eller etyl. Betyder R åter isopropyl eller fenyl, kunna ej sura kondensationsmedel användas. I dessa fall har jag därför användt $NaOC_2H_5$ i alkoholisk lösning.

De nu omnämnda bistriazolföreningarna bilda salter både med syror och baser. Den basiska karaktären tilltager med införandet af alkylgrupper. Alla utom fenylbistriazol bilda väl kristalliserande kloroplatinat af typen:



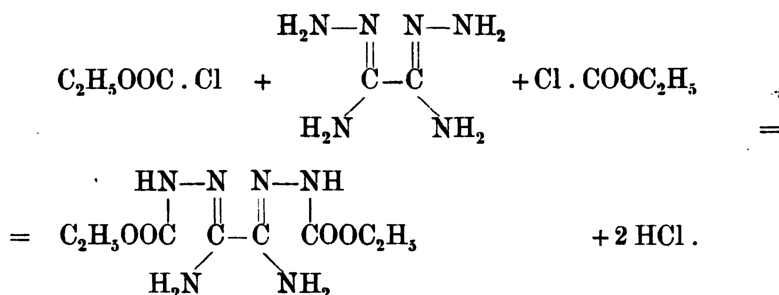
$$2\,(R\,.\,C_2N_3H\,.\,HCl) + PtCl_4 + 2\,H_2O$$ [1]

Vid kokning med acetanhydrid gifva samtliga bistriazoler acetylderivat, hvilkas beständighet ökas med sidokedjorna.

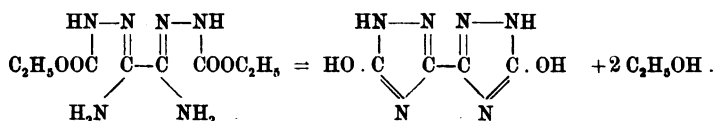
En annan för dessa bistriazolföreningar gemensam egenskap är deras sublimerbarhet.

[1] Isopropyl-föreningens kloroplatinat håller ej kristallvatten.

Cyanhydrazin löst i vatten kondenseras äfven med klorkolsyreetyleter till en förening med all sannolikhet enligt formeln:

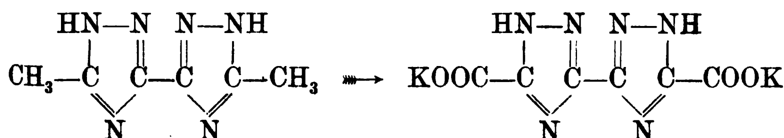


Uppvärmer man denna kondensationsprodukt med utspädd kalilut, afspaltas alkohol, och en kondensation äger rum, ehuru i mycket ringa grad, under bildning af bisoxitriazol. Bättre resultat ernås, om uppvärmningen sker under tryck. Reaktionen torde försiggå enligt formeln:



För att föreningen har oxiform och ej ketoform, talar den omständigheten, att den är mycket lättlöslig i alkalier. Denna förening har ej af mig närmare undersökts, då den är fullkomligt olöslig i alla lösningsmedel utom i alkalier.

En intressant bistriazolförening har jag erhållit genom oxidation af bismetyl- eller bisetyl-triazol i alkalisk lösning. Utföres oxidationen i af kalilut alkalisk lösning, erhålles nämligen kaliumsaltet af bistriazolkarbonsyra enligt schemat:

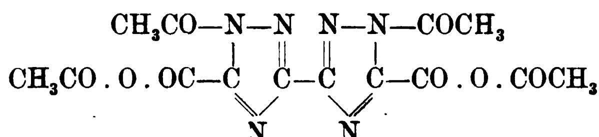


Detta kaliumsalt är egendomligt därigenom att det ej sönderdelas till och med vid kokning med utspädda mineralsyror. Vid surgöring exempelvis af en vattenlösning af kaliumsaltet med ättiksyra eller klorvätesyra utkristalliserar

en förening, som vid analys visat sig vara kaliumsaltet och ej den fria karbonsyran.

Kaliumsaltet låter emellertid sönderdela sig exempelvis vid kokning med acetanhydrid eller med benzoylklorid.

I förra fallet bildas ett acetylderivat för hvilket jag i min gradualafhandling[1] förslagsvis uppställt formeln:



Som stöd för denna formel, hvilken ej har någon motsvarighet i litteraturen, har jag endast kunnat anföra tvänne analyser samt att föreningen lätt sönderdelas. Mina senaste undersökningar bekräfta icke denna formel. Försöken, hvilka afsedt att bestämma mängden karbonsyra i acetylderivatet, stämma bäst med formeln $C_{14}H_8O_6N_6$ d. v. s. föregående formel minskad med 2 mol. vatten. För denna sista formel talar äfven den omständigheten, att jag framställt benzoylderivatet samt i detsamma gjort en karbonsyrebestämning, som stämmer med formeln $C_{34}H_{16}O_6N_6$. På grund af hvad jag nu anfört är det naturligen ej möjligt yttra sig med någon bestämdhet angående de båda föreningarnas sammansättning. Framdeles hoppas jag emellertid vara i tillfälle meddela vidare i denna fråga, som synbarligen kräfver en ingående undersökning.

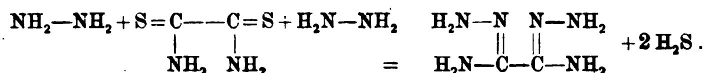
Kaliumsaltet af bistriazolkarbonsyran kan äfven sönderdelas genom uppvärmning med konc. HCl i isättiklösning. Därvid erhålles hydrokloratet af karbonsyran, hvilket vid upphettning förlorar HCl, så att den fria karbonsyran kvarstår. Karbonsyran har jag äfven framställt genom sönderdelning af acetyl- och benzoylderivaten.

Att de af mig ofvan beskrifna bistriazolföreningarne verkligen äro sådana, har jag bevisat på tre särskilda sätt.

Först och främst har jag syntetiskt framställt föreningen cyanhydrazin på sådant sätt att det ej lämnar något tvifvel om cyanhydrazins konstitution. Denna förening erhålles

[1] E. L. Rinman, gradualafh. Upsala 1902: »Om Triazol-, Bistriazol- och Tritriazol-föreningar.

nämligen, om man låter hydrazinhydrat inverka på en alkohollösning af rubeanväte enligt formeln:

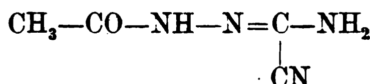


Denna metod ger nästan kvantitativt utbyte af cyanhydrazin. Då rubeanväte är en synnerligen lätt erhållen förening, förstås däraf att metoden är mycket lämpligare än den af Curtius angifna. Öfver hälften af mina bistriazolföreningar äro framställda af cyanhydrazin erhållet på detta sätt. Att föreningen i fråga verkligen är cyanhydrazin bevisas däraf att den ger de af Curtius angifna reaktionerna, samt däraf att de bistriazolföreningar, jag af densamma framställt, äro identiska med motsvarande föreningar framställda af cyanhydrazin erhållet enligt Curtius metod.

Vid de båda andra bevismetoderna har jag utgått från föreningen acetylhydrazid[1], hvars formel är:

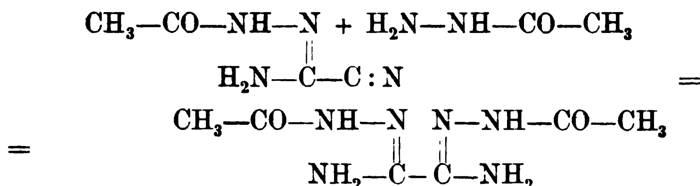


Genom att i en vattenlösning af denna förening inleda cyangas har jag erhållit föreningen dicyanacetylhydrazid, hvars formel alltså är:



Utgående från denna sistnämnda förening har jag på tvenne sätt framställt föreningen bismetyltriazol.

I ena fallet har jag till denna dicyanförening genom upphettning i slutet rör och alkohollösning adderat acetylhydrazid enligt formeln:



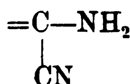
Denna förening, hvilken ju är densamma, jag förut erhållit af acetanhydrid och cyanhydrazin, har jag ej analyserat

[1] Journ. für prakt. Chem. 50: 275.

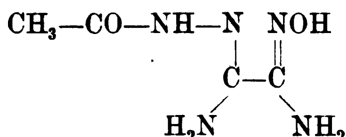
utan endast identifierat därigenom att den ej smälter eller sönderdelas vid upphettning till 300° C., att den kristalliserar på samma sätt som den af cyanhydrazin framställda föreningen samt därigenom att den vid kokning med acetanhydrid ger bismetyltriazol. Den så erhållna föreningen har jag analyserat liksom jag ock analyserat det af densamma bildade karakteristiska hydrokloratet.

I det andra fallet har jag utgående från dicyanacetylhydrazid framställt ett monotriazolderivat och sedan däraf ett förut kändt bistriazolderivat.

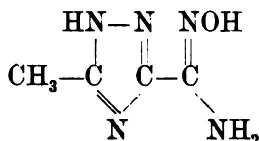
Att af dicyanacetylhydrazid direkt åstadkomma vattenafspaltning i och för triazolbildning fann jag vara omöjligt, då gruppen



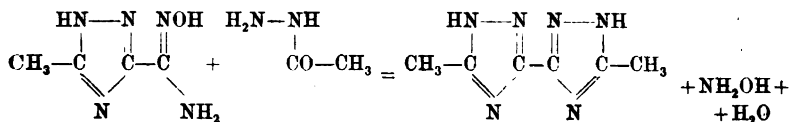
synbarligen var för obeständig. Resultatet af försök både i sur och alkalisk lösning äfven med användande af tryck blef alltid substansens sönderdelning. Jag blef därför tvungen göra den ifrågavarande gruppen mera stabil före kondensationen. Detta gjorde jag genom att af föreningen framställa amidoximen



genom inverkan af hydroxylamin. Denna förening åter kondenseras vid uppvärmning i slutet rör med $NaOC_2H_5$ i alkohollösning till metyltriazolamidoxim:



Behandlas nu denna förening med acetylhydrazid i alkohollösning under uppvärmning och tryck erhålles under afspaltning af hydroxylamin föreningen bismetyltriazol enligt formeln:



Denna bistriazolförening har jag identifierat med den förut af cyanhydrazin framställda.

I ifrågavarande fall hade det varit önskligt att äfven identifiera föreningen metyltriazolamidoxim genom att öfverföra densamma i något förut kändt triazolderivat. I en följande uppsats hoppas jag vara i tillfälle meddela därom.

I detta sammanhang vill jag nämna det öfriga syrehydrazider äfvenledes gifva dicyanadditionsprodukter. Jag har hittills framställt och analyserat dicyanpropionyl- och dicyanbenzoyl-hydrazid.

Experimentel del.

Framställning af flaveanväte.

I en lösning af 200 kbcm. eter och 100 kbcm. alkohol inledes först cyangas (gen. upphettning af cyankvicksilfver) enbart. Sedan afkyles lösningen i isvatten, och i denna afkylda lösning inledas cyangas och H_2S samtidigt och i ungefär lika mängder. Om H_2S-strömmen ibland skulle vara starkare än cyangasströmmen, spelar dock ej så stor roll, endast man iakttager att afsluta gasinledandet med endast cyangas. Jag har nämligen funnit, att om man i lösningen inför rubeanväte i fast form, återbildas detsamma till flaveanväte, endast man tillför cyangas. Lösningens färg är alltid rent gul. Sedan cyangas och H_2S inledts så länge absorption äger rum, låter man lösningen fritt afdunsta i en öppen skål helst vid en temp. af omkring 0° C. Då lösningen afdunstat, kvarstår flaveanväte i form af stora rent gula kristaller. Utbytet blef 16 gr. flaveanväte.

Sulfosemikarbazid.

Tillsättes till en afkyld lösning af hydrazinhydrat i alkohol droppvis flaveanväte, löst i alkohol, under omskakning,

sker reaktion under liflig H_2S-utveckling. Därvid utkristalliserar så småningom en brungul kristallmassa. Utbytet dåligt. Sedan jag emellertid funnit, att denna substans var sulfosemikarbazid, sökte jag framställa densamma genom att använda ett annat lösningsmedel, som ej befordrade H_2S-utveckling. Detta fann jag i eter. Experimentet utfördes på följande sätt. Flaveanväte löstes i tämligen mycket eter i en kolf. Till denna lösning sattes droppvis under kraftig omskakning en lösning af beräknad mängd hydrazinhydrat (50 %-ig lösning) försatt med sin lika volym alkohol för att underlätta reaktionen. Därvid erhölls reaktion under utveckling af HCN, och den bildade sulfosemikarbaziden utföll såsom en gulbrun massa. Genom kraftig omskakning fick jag reaktionsprodukten att baka ihop sig till bollar. Efter slutad reaktion afhälldes etern, och föreningen omkristalliserades ur alkohol. Om man därvid ej erhåller föreningen rent hvit, kokas med blodlutskol. Föreningen erhålles i form af långa hvita nålar, hvilka smälta vid 180° C.

Analys:

1) 0,2201 gr. exsick. tork. substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,1096 gr. CO_2 och 0,1123 gr. H_2O.

2) 0,1191 gr. exsick. tork. substans gaf vid förbränning med kopparoxid 47,0 kbcm. kväfgas vid 13,°5 C. och 740,7 mm. barometertryck.

3) 0,2952 gr. exsick. torkad substans gaf vid förbränning med soda och kaliumklorat 0,7526 gr. $BaSO_4$.

	Beräknadt:	Funnet:
C	13,2	13,5
H_5	5,5	5,6
N_3	46,1	46,5
S	35,2	35,0
	100,0	

Cyanamidrazon.

Till en alkohollösning af fenylhydrazin uppvärmd på vattenbad sättes långsamt och i små portioner en alkohollösning af beräknad mängd flaveanväte under flitig omröring. Därvid utvecklas H_2S. Då allt flaveanväte tillsatts, uppvärmes ännu en stund på vattenbadet. Därefter utspädes

med vatten, hvarvid cyanamidrazon utkristalliserar bäst vid kraftig omröring. Den brunaktiga kristallmassan utkokas med 20 %-ig alkohollösning. Ur denna lösning erhålles föreningen i form af ljusbruna bladiga kristaller, hvilka vidare renas genom omkristallisation ur nyssnämnda utspädda alkohollösning. För fullständig rening löses föreningen i eter och fälles med ligroin. Af 5 gr. flaveanväte erhölls 1,5 gr. cyanamidrazon. Föreningen visade dicyanfenylhydrazins egenskaper.

Analys:

0,1943 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 57,6 kbcm. kväfgas vid 15°,4 C. och 758,0 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	35,0 %	35,2 %

Af denna cyanamidrazon framställde jag genom kokning med acetanhydrid fenylmetylcyantriazol af smältpunkt 108° C. och i öfrigt af samma egenskaper som den af BLADIN framställda föreningen.

Analys:

0,2803 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,1833 gr. CO_2 och 0,1317 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	65,2 %	65,4 %
H	4,4 %	4,7 %

Försök att framställa fenylsulfosemikarbazid.

Tillsätter man till en eterlösning af flaveanväte beräknad mängd fenylhydrazin, erhålles ej någon reaktion. Låter man denna lösning stå ett dygn i slutet kärl, afskiljas hvita kristaller, hvilka äro ytterst svårlösliga i alkohol. En närmare undersökning af kristallerna visade, att de utgjordes af fritt svafvel. Ur lösningen kunde ej någon kristalliserande produkt erhållas. Gör man försök med blandningar af alkohol och eter såsom lösningsmedel, blir resultatet ej bättre. Har man tillräckligt stort öfverskott af alkohol, inträder naturligen H_2S-utveckling och reaktionen går i annan riktning.

Framställning af diamidrazon.

Cyanamidrazon löses i minsta mängd alkohol vid vanlig temp. Till denna lösning sättes beräknad mängd fenylhydrazin (1 mol.), hvarefter det hela uppvärmes i slutet rör i vattenbad några timmar. Efter afsvalning erhålles cyanfenylhydrazin i form af hvita glänsande kristaller. Föreningen renas genom omkristallisering ur alkohol. Den smälter under sönderdelning vid 225°—226° C.

På denna förening gjordes ej analys. Den kokades i stället med myrsyra i och för bistriazolkondensation. Den därvid erhållna varma lösningen hälldes i vatten, hvarvid bisfenyltriazol utföll, hvilken renades genom omkristallisation ur isättika. Dess smältpunkt blef 277°—278° C.

Analys:

0,2182 gr. vid 100° torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,5352 gr. CO_2 och 0,0864 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	66,7 %	66,9 %
H	4,2 %	4,4 %

Inleder man cyangas (erhåll. gen. upphettning af cyankvicksilfver) i en lösning af 1 vol. fenylhydrazin på cirka 5 vol. benzol samt håller temp. vid ungefär 20°—30° C., utfaller cyanfenylhydrazin såsom ett pulver. Den så erhållna föreningen renas lämpligen genom omkristallisation ur alkohol. Smälter under sönderdelningen vid 225°—226° C.

Bis-(1)-fenyl-(3)-triazol.



$C_6H_5 . C_2N_3H . C_2N_3H . C_6H_5 .$

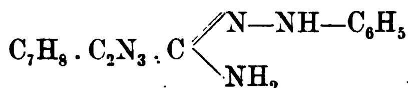
Denna förening erhålles, om man kokar SENFS cyanfenylhydrazin (i detta fall framställdt genom min modifierade metod) med myrsyra samt efter fullbordad reaktion häller den varma lösningen i vatten. Den därvid erhållna produkten renas genom omkristallisation ur isättika. Smältpunkten är 277—278° C. Föreningen är svårlöslig i alkohol och olöslig i vatten.

Analys:

0,1954 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,4793 gr. CO_2 och 0,0791 gr. H_2O.

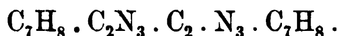
	Beräknadt:	Funnet:
C	66,7 %	66,9 %
H	4,2 %	4,5 %

(1)-Fenyl-(5)-metyl-(3)-triazenylamidrazon.



Fenylmetyltriazenylamidoxim löses i stort öfverskott af fenylhydrazin försatt med sin lika volym alkohol. Denna lösning uppvärmes under några timmar i slutet rör till 120°—125° C. Efter afsvalning öppnas röret, hvilket bör vara utdraget i en fin spets, genom spetsens afsmältning. Därvid visar sig, att i röret är starkt tryck och lukt af ammoniak. Rörinnehållet, hvilket är en gul lösning, försättes med så mycket vatten, att grumling jämt och nätt inträder. Så uppvärmes till kokning, och den därvid erhållna lösningen lämnas att stå några timmar. Amidrazonen utkristalliserar därvid i form af något färgade nålar, hvilka först tvättas med 50 %-ig alkohol och därpå omkristalliseras ur alkohol. Föreningen kristalliserar därvid i form af svagt gulbruna prismatiska kristaller, hvilka under sönderdelning smälta vid 195° C.

Bis-(1)-fenyl-(5)-metyl-(3)-triazol.



Kokas fenylmetyltriazenylamidrazon med acetanhydrid, äger reaktion rum. Sedan kondensationen är fullständig, gjutes den varma lösningen i vatten försatt med kalilut, därvid bistriazolen kristalliniskt utfaller. Kristallerna renas genom omkristallisering ur alkohol och kokning med blodlutkol.

Bladin angifver, att föreningen kristalliserar i form af färglösa prismer, hvilka först smälta vid 221—222° C. för att vid omsmältning första gången smälta vid 213—214° C., andra och efterföljande gånger åter smälta vid 221—222° C. Jag har funnit, att den af mig erhållna fören. kristalliserar ur alkohol i form af färglösa tjocka nålar, ur en blandning

af alkohol och vatten i form af prismatiska kristaller. Ingendera af de båda kristallformerna håller vare sig vatten eller alkohol. Hvad beträffar smältpunkten, har jag funnit, att föreningen (bägge kristallformerna) smälter först vid 213—214° C. för att vid andra och följande smältningar smälta vid 221°—222° C. För jämförelses skull har jag framställt föreningen efter BLADINS metod och därvid funnit, att den så erhållna föreningen fullständigt förhåller sig såsom den efter min metod erhållna föreningen, hvarför väl ett förbiseende från BLADINS sida föreligger; de föreningar jag framställt hafva varit omsorgsfullt renade.

Analys:

0,1733 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,4874 gr. CO_2 och 0,0764 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	76,4 %	76,7 %
H	4,5 %	4,9 %

Bis-(3)-triazol.



$C_2N_3H_2 . C_2N_3H_2$.

Kokar man cyanhydrazin med öfverskott af myrsyra under kylrör, löses först cyanhydrazinet; därefter utfaller en rödgul kristallinisk mellanprodukt, hvilken emellertid vid fortsatt kokning och eventuell tillsats af myrsyra löses. När lösningen kokar lugnt, är kondensationen fullständig. Den varma lösningen försättes så med litet vatten, hvarpå man afdunstar till torrhet på vattenbad. För rening löses den så erhållna föreningen i vanlig varm klorvätesyra, och till denna lösning sättes en ungefär lika volym isättika. Vid afsvalning utkristalliseras ett hydroklorat i form af vackra glänsande hvita blad. Hydrokloratet afger sitt klorväte redan vid förvaring i luft, under det kristallerna mista sin glans.

Analys:

1) 0,0794 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 40,8 kbcm. kväfgas vid 15,5° C. och 767 mm. barometertryck.

2) 0,1608 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,2084 gr. CO_2 och 0,0424 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet: 1.	2.
C_4	35,3	—	35,3
H_4	2,9	—	2,9
N_6	61,8	61,6	—
	100,0		

Föreningen smälter ej vid upphettning till 325° C. Vid högre temp. sublimerar den. Den är lika löslig i syror som i alkalier och något löslig i varmt vatten. I isättika är den ytterst svårlöslig äfven i värme och fullkomligt olöslig i alkohol, eter och benzol.

Kalium- och *natrium-salterna* äro i vatten lättlösliga.

Ammoniumsaltet erhålles, om man kokar bistriazol i vatten försatt med ammoniak. Vid afsvalning utkristalliserar saltet i mycket små, hvita nålar. Det är svårlösligt i kallt, men lättare lösligt i varmt vatten.

Kopparsaltet erhålles såsom en blågrön amorf fällning af ammoniumsaltet och kopparsulfat.

Silfversaltet erhålles såsom en hvit amorf fällning af ammoniumsaltet och silfvernitrat.

Ett *hydroklorat* bildas, såsom nyss beskrifvits, men det sönderdelas ganska hastigt vid förvaring i luft.

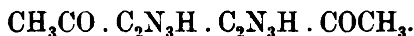
Kloroplatinatet $C_2N_3H_2 . C_2N_3H_2 + 2\,HCl + PtCl_4 + 2\,H_2O$ erhålles, om man till en varm lösning af bistriazol i vanlig utspädd klorvätesyra sätter något mera än beräknad mängd $PtCl_4$. Vid afsvalning utkristalliserar kloroplatinatet i form af vackra gula nålar. Omkristalliseras ur vanlig utspädd klorvätesyra. Kristallerna äro stora vackra gulröda nålar. Efter upphettning till 130° C. blifva kristallerna gula, sedan de afgifvit sitt kristallvatten.

Analys:

0,2222 gr. exsickatortorkad substans förlorade vid upphettning till 130° C. 0,0141 gr. H_2O samt gaf vid förbränning 0,0742 gr. Pt.

	Beräknadt:	Funnet:
Pt	33,5 %	33,4 %
H_2O	6,2 %	6,1 %

Bis-(1)-acetyl-(3)-triazol.



$CH_3CO . C_2N_3H . C_2N_3H . COCH_3.$

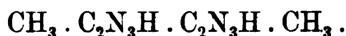
Denna förening erhålles, om man några timmar kokar bistriazol med öfverskott af acetanhydrid. Efter koncentrering af lösningen erhålles acetylderivatet i form af en hvit kristallmassa. Omkristalliseras ur en blandning af lika vol. acetanhydrid och isättika. Föreningen erhålles ren i form af fina hvita nålar ordnade till bollar. Acetylderivatet sönderdelas långsamt vid upphettning. Vid ungefär 225° C. inträder brunfärgning. Föreningen sönderdelas dessutom vid förvaring i luft samt af vatten och alkohol. Den för analys använda substansen infördes därför, sedan lösningen frånfiltrerats, direkt i exsickator.

Analys:

0,1414 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 46,8 kbcm. kväfgas vid 17° C. och 748 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	38,2 %	38,5 %

Bis-(5)-metyl-(3)-triazol.



$CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3.$

Cyanhydrazin löses i minsta mängd varmt vatten, och till denna lösning sättes något mera än beräknad mängd acetanhydrid. Därvid inträder en liflig reaktion, under det kondensationsprodukten diacetylcyanhydrazin utkristalliserar i mikroskopiska kristaller, hvilka bilda en grötig massa. Då reaktionen är fullständig, neutraliseras lämpligen med ammoniak. Fällningen frånfiltreras och tvättas med varmt vatten. 5 gr. cyanhydrazin gaf 6 gr. kondensationsprodukt. Vid upphettning till 300° C. förändras ej diacetylcyanhydrazinet.

För triazolkondensation kokas den vid 100° C. torkade kondensationsprodukten med isättika under kylrör. Reaktionen kan påskyndas genom tillsats af acetanhydrid. Då kondensationsprodukten löst sig och lösningen kokar lugnt, är kondensationen afslutad. Den varma lösningen försättes så

med litet vatten och afdunstas till stark koncentration. Vid afsvalning erhålles bistriazolen i form af en nästan färglös kristallmassa. För att fullständigt taga vara på föreningen afdunstas till torrhet på vattenbad. För fullständig rening omkristalliseras föreningen ur isättika. Den erhålles därvid i små hvita kristallgyttringar.

Analys:

0,2086 gr. vid 150° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3330 gr. CO_2 och 0,0956 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	43,9 %	43,5 %
H	4,9 %	5,1 %

Bismetyltriazol förändras ej vid upphettning till 325° C. Vid högre temp. sublimerar den. Föreningen är svårlöslig i varm alkohol och mycket svårlöslig i kok. vatten, liksom i kok. vatten surt af ättiksyra. I af mineralsyror surt vatten löses den lätt redan vid vanlig temperatur.

Kalium- och *natrium-salterna* äro i vatten lättlösliga.

Ammoniumsaltet utkristalliseras ur en konc. ammoniakalisk vattenlösning af bismetyltriazol i form af stora fjäderformiga kristaller.

Analys:[1]

0,1543 gr. lufttorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 71,5 kbcm. kväfgas vid 13,6° C. och 755,6 mm. barometertryck.

Beräknadt för:

$$\begin{matrix} NH_4 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C_2N_3 \,.\, C_2N_3 \,.\!<\!\!\begin{matrix} NH_4 \\ CH_3 \end{matrix}$$

	Beräknadt för:	Funnet:
N	56,5 %	55,1 %

Något *kopparsalt* utfaller ej, om en lösning af ammoniumsaltet försättes med kopparsulfat.

Silfversaltet erhålles såsom en halfgenomskinlig geléartad fällning, om en lösning af ammoniumsaltet försättes med silfvernitrat.

Hydrokloratet $CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3 + 2 HCl$ erhålles, om man löser bismetyltriazolen i 50 %-ig ättiksyra, tillsätter

[1] Analys. gaf för låg kväfvehalt på grund af att fören. sönderdelas af den varma kolsyregasen.

vanlig utspädd klorvätesyra samt koncentrerar lösningen. Vid afsvalning utkristalliseras ett hydroklorat i form af små färglösa prismatiska kristaller. Saltet är olösligt i isättika.

Analys:

0,1987 gr. exsickatortorkad substans afgaf vid upphettning till 130° C. 0,0612 gr HCl.

	Beräknadt:	Funnet:
HCl	30,8 %	30,8 %

Kloroplatinatet $CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3 + 2\,HCl + PtCl_4 + 2\,H_2O$ erhålles, om man till en lösning af bismetyltriazol i utspädd klorvätesyra sätter något mera än beräknad mängd platinaklorid. Efter lösningens koncentration erhålles kloroplatinatet i form af stora rödgula kristaller. Föreningen omkristalliseras ur utspädd klorvätesyra. Den erhålles därvid i form af stora rödgula prismer.

Analys:

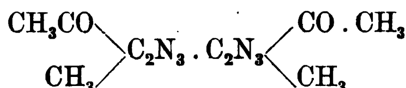
1) 0,2134 gr. exsickatortorkad substans förlorade vid upphettning till 135° C. 0,0135 gr. H_2O och gaf vid glödgning 0,0681 gr. Pt.

	Beräknadt:	Funnet
Pt	31,9 %	31,9 %
H_2O	5,9 %	6,3 %

2) 0,2997 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning efter KLASONS metod 0,4214 gr. AgCl samt 0,0958 gr. Pt.

	Beräknadt:	Funnet:
Cl	34,9 %	34,8 %
Pt	31,9 %	31,9 %

Bis-(1)-acetyl-(5)-metyl-(3)-triazol.



Denna förening erhålles, om man under kylrör kokar motsvarande bistriazol med öfverskott af acetanhydrid. Kondensationen går långsamt. Vid afsvalning erhålles en hvit kristallmassa, som lämpligen tvättas med alkohol. Föreningen omkristalliseras ur alkohol och erhålles därvid i form af

fina hvita nålar. Vid upphettning smälter ej föreningen utan den sönderdelas under brunfärgning med början vid ungefär 230° C.

Analys:

0,1503 gr. lufttorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 43,0 kbcm. kväfgas vid 14,3° C. och 765,4 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	33,9 %	34,3 %

Bis-(5)-etyl-(3)-triazol.



$C_2H_5 . C_2N_3H . C_2N_3H . C_2H_5.$

Låter man något mera än beräknad mängd propionsyreanhydrid få inverka på en varm vattenlösning af cyanhydrazin, inträder reaktion under bildning af en hvit fällning. Reaktionen underlättas genom flitig omskakning. När reaktion är fullständig, neutraliseras med ammoniak, hvarefter fällningen frånskiljes lösningen. För rening tvättas densamma noga med varmt vatten.

Den så erhållna produkten torkas vid 100° C., hvarefter den för triazolkondensation kokas med öfverskott af isättika. Reaktionen förlöper tämligen raskt. Efter slutad reaktion afdunstas lösningen, tills kristaller börja afskiljas, hvarefter den lämnas att kallna. Därvid erhålles föreningen såsom en hvit kristallmassa, hvilken tvättas med alkohol. Den renas genom omkristallisering ur isättika, hvarvid bisetyltriazolen erhålles i form af små vårtlika kristaller.

Analys:

0,1714 gr. 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3185 gr. CO_2 och 0,1000 H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	50,0 %	50,6 %
H	6,2 %	6,4 %

Vid upphettning till 325° C. förändras ej bisetyltriazolen, och liksom de förut beskrifna sublimerar den vid högre temperatur. Föreningen löses lätt i isättika, men är svårlöslig äfven i varm alkohol. I benzol och eter är den olös-

lig. Den är något löslig i varmt vatten samt redan vid vanlig temp. lättlöslig i vatten surt af mineralsyror.

Kalium- och *natriumsalter* äro i vatten lättlösliga.

Ammoniumsaltet är mycket svårlösligt i vatten. Löses bisetyltriazol i en varm ammoniakalisk vattenlösning, utkristalliserar det vid afsvalning i form af en hvit kristallmassa. Kristallerna äro mikroskopiska.

Hydrokloratet $C_2H_5 . C_2N_3H . C_2N_3H . C_2H_5 + 2HCl$ erhålles, om man löser bisetyltriazol i minsta mängd konc. klorvätesyra samt låter den så erhållna lösningen långsamt afdunsta i exsick. (med kalk och H_2SO_4). Föreningen erhålles därvid i form af tjocka halfgenomskinliga nålar, hvilka icke sönderdelas vid förvaring i luft eller i exsickator.

Analys:

0,1801 gr. exsickatortorkad substans förlorade vid upphettning till 110° C. 0,0496 gr. HCl.

	Beräknadt:	Funnet:
HCl	27,5 %	27,5 %

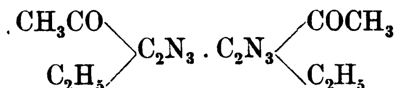
Kloroplatinatet $C_2H_5 . C_2N_3H . C_2N_3H . C_2H_5 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$ erhålles, om man till en lösning af triazolen i konc. klorvätesyra sätter något mera än beräknad mängd platinaklorid. Föreningen utkristalliserar bäst genom afdunstning af lösningen i exsickator (kalk och H_2SO_4). Kloroplatinatet erhålles då i form af stora rödgula kristaller, hvilka lösas lätt i både konc. och utspädd klorvätesyra.

Analys:

0,2268 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 100—120° C. 0,0139 gr. H_2O samt gaf vid glödning 0,0693 gr. Pt.

	Beräknadt:	Funnet:
Pt	30,4 %	30,5 %
H_2O	5,6 %	6,1 %

Bis-(1)-acetyl-(5)-etyl-(3)-triazol.



Föreningen erhålles, om man kokar motsvarande bistriazolförening med öfverskott af acetanhydrid under kylrör. Kon-

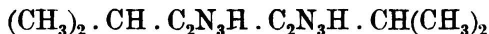
densationen går raskt. Efter stark koncentrering af lösningen utkristalliserar acetylderivatet. Löses för omkristallisation i alkohol och kristalliserar därur i form af hvita glänsande nålar. Smältpunkt 185—186° C. Föreningen sönderdelas af kokande vatten.

Analys:

0,1569 gr. lufttorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 41,3 kbcm. kväfgas vid 13,9° C. och 742,3 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	30,4 %	30,7 %

Bis-(5)-isopropyl-(3)-triazol.



$(CH_3)_2 . CH . C_2N_3H . C_2N_3H . CH(CH_3)_2$

Kondensationsprodukten diisopropylcyanhydrazin erhålles, om man till en vattenlösning af cyanhydrazin under flitig omskakning så småningom sätter något mera än beräknad mängd isosmörsyreanhydrid. För att vid denna reaktion erhålla godt utbyte afkyles reaktionsmassan med kallt vatten; i annat fall sönderdelas kondensationsprodukten genom den starka upphettningen vid reaktionen. När inverkan är fullständig, tillsättes natriumkarbonat för att göra utfällningen fullständig och underlätta fällningens tvättning med vatten.

Det har lyckats mig, ehuru med mycket dåligt resultat, att kondensera denna kondensationsprodukt, torkad vid 100° C. till bistriazolförening genom långsam upphettning däraf i slutet rör med isättika till 150° C. Vid detta förfaringssätt erhållas emellertid mest sönderdelningsprodukter.

Genom att göra kondensationen i alkalisk lösning på följande sätt erhålles åter bisisopropyltriazol i nästan kvantitativt utbyte.

Man uppvärmer kondensationsprodukten med beräknad mängd $NaOC_2H_5$ i alkohollösning i slutet rör till 105° C. några timmar. Efter afsvalning erhålles Na-saltet af bisisopropyltriazol i form af färglösa blad. I röret finnes ej tryck. Moderluten håller ej något salt. Saltet löses i vatten, hvarefter bistriazolen utfälles med ättiksyra och tvättas med vatten. Föreningen renas genom omkristallisering ur alkohol

försatt med HCl. Den erhålles därvid i form af färglösa hopgyttrade små kristaller.

Analys:

0,1591 gr. vid 130° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3184 gr. CO_2 och 0,1088 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	54,5 %	54,6 %
H	7,3 %	7,6 %

Vid upphettning till 325° C. förändras ej föreningen, men vid högre temperatur sublimerar den. Den är mycket svårlöslig i kokande vatten, alkohol eller isättika. Däremot löses den lätt i vatten surt af mineralsyror.

Kalium- och *natrium-salterna* äro lättlösliga i vatten, men hydrolyseras starkt.

I *ammoniak* är bisisopropyltriazolen mycket litet löslig.

Hydrokloratet $(CH_3)_2CH . C_2N_3H . C_2N_3H . CH . (CH_3)_2 + 2$ HCl erhålles, om man löser motsvarande bistriazol i alkohol + koncentr. HCl. Det erhålles såsom färglösa, hopgyttrade kristaller.

Analys:

0,2130 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 130° C. 0,0539 gr. HCl.

	Beräknadt:	Funnet:
HCl	24,9 %	25,3 %

Kloroplatinatet $(CH_3)_2 . CH . C_2N_3H . C_2N_3H . CH . (CH_3)_2 +$ $+ 2 HCl + PtCl_4$ erhålles, om man till en lösning af bisisopropyltriazol i konc. HCl sätter något mera än beräknad mängd $PtCl_4$ samt låter den så erhållna lösningen afdunsta i exsickator med CaO. Därvid erhålles ett kloroplatinat i form af stora kristaller. Kloroplatinatet löses för omkristallisation i konc. HCl och lämnas att ånyo utkristallisera i samma exsickator. Därvid erhålles kloroplatinatet i form af stora rödgula taflor, hvilka befrias från moderlut, hastigt torkas mellan papper, hvarefter kristallmassa omedelbart införes i exsickator (CaO + konc. H_2SO_4). Iakttages ej största skyndsamhet, sönderflyter saltet. Genast infördt i exsickator är det åter beständigt. Detta kloroplatinat håller ej liksom de föregående 2 mol. H_2O, hvilket framgår däraf att den exsickatortorkade substansen ej förlorar i vikt vid upphett-

ning samt däraf att analysen visar det saltet har ofvannämnda sammansättning.

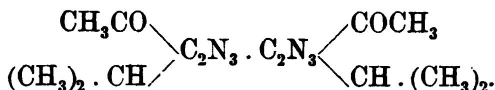
Analys:

1) 0,3315 gr. vid 130° C. torkad substans gaf vid förbränning 0,1031 gr. Pt.

2) 0,4252 gr. vid 130° C. torkad substans gaf vid förbränning med kalk 0,5892 gr. AgCl.

	Beräknadt:	Funnet: 1.	2.
Pt	31,0 %	31,1	— %
Cl	33,8 %	—	34,3 %

Bis-(1)-acetyl-(5)-isopropyl-(3)-triazol.



Föreningen erhålles på vanligt sätt genom att koka motsvarande bistriazolförening med öfverskott af acetanhydrid under kylrör. Den omkristalliseras ur alkohol och erhålles därvid i form af fina, hvitglänsande nålar, hvilka smälta vid 200°—202° C.

Analys:

0,1682 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 39,3 kbcm. kväfgas vid 14,0° C. och 753,2 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	27,6 %	27,7 %

Bis-(5)-fenyl-(3)-triazol.



3 gr. cyanhydrazin + 4 gr. Na_2CO_3 lösas i varmt vatten, och till denna lösning sättas 12 gr. (1½ mol.) benzoylklorid småningom och under kraftig omskakning. Reaktionen är liflig under bildning af en gulhvit fällning. Då all benzoylklorid tillsatts, uppvärmes på vattenbad tills lukten af benzyolklorid fullständigt försvunnit. Man filtrerar och tvättar fällningen mycket noga med kokhett vatten. Utbytet blef 5 gr.

För bistriazolkondensation uppvärmes den vid 100° C. torkade kondensationsprodukten med beräknad mängd natriumalkoholat och alkoholisk lösning i slutet rör till 120—130° C. ungefär 8 timmar. Vid experimentet användes så mycket alkohol, att man vid rörets omskakning erhåller ett tunnflytande innehåll. Vid afsvalning erhålles en gulhvit kornig massa, och vid rörets öppnande visar sig intet tryck. Rörinnehållet löses i varmt vatten, filtreras, om så behöfs, och i filtratet fälles bisfenyltriazolen med ättiksyra. Fällningen frånskiljes lösningen och tvättas noga med varmt vatten. För rening löses föreningen i isättika försatt med konc. HCl, hvarvid den erhålles i form af en hvitglänsande kristallmassa. Under mikroskopet visade sig kristallerna utgöras af nålar.

Analys:

0,1700 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,4172 gr. CO_2 och 0,0734 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	66,6 %	67,0 %
H	4,2 %	4,8 %

Bisfenyltriazol förändras i likhet med de förut beskrifna föreningarna icke vid upphettning till 325° C., och sublimerar vid högre temp. Den är olöslig i vatten, alkohol och benzol. Likaledes är den olöslig i vatten surt af mineralsyror. Den är svårlöslig i varm isättika.

Kalium- och *natrium-salterna* äro lättlösliga i vatten.

Ammoniumsaltet är svårlösligt i vatten. Löses bisfenyltriazol i stort öfverskott af varm utspädd ammoniak, utkristalliserar det vid afsvalning i form af mikroskopiska sexsidiga prismer.

Hydrokloratet $C_6H_5 . C_2N_3H . C_2N_3H . C_6H_5 + 2\,HCl + 4\,H_2O$ erhålles, om man löser motsvarande bistriazol i isättika + konc. HCl. Det erhålles därvid, såsom nyss nämnts, i form af en hvitglänsande kristallmassa, bestående af mikroskopiska nålar. Hydrokloratet sönderdelas af vatten.

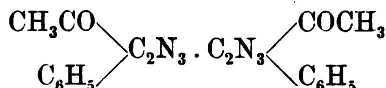
Analys:

1) 0,2650 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 120° C. 0,0878 gr. HCl + H_2O.

2) 0,2297 gr. lufttorkad substans gaf efter förbränning med klorfri kalk[1] 0,1557 gr. AgCl.

	Beräknadt:	Funnet:
$HCl + H_2O$	33,5 %	33,1 %
HCl	16,8 %	17,2 %

Bis-(1)-acetyl-(5)-fenyl-(3)-triazol.



Denna förening erhålles, om man kokar motsvarande bistriazolförening med öfverskott af acetanhydrid. Reaktionen går långsamt. Då den är fulländad, lämnas lösningen att svalna, hvarvid acetylderivatet erhålles såsom en hvit kristallmassa. Kristallerna visade sig vid mikroskopering hafva två rombiska, parallela ytor. Smältpunkt 204—205° C.

Analys:

0,1709 gr. lufttorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 32,4 kbcm. kväfgas vid 16,5° C. och 773,2 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	22,6 %	22,8 %

Kondensation af klorkolsyreetyleter med cyanhydrazin.

Om man till en vattenlösning af cyanhydrazin sätter något mera än beräknad mängd klorkolsyreetyleter, inträder en liflig reaktion, under det att en hvit kristallmassa afskiljes. Reaktionen underlättas genom kraftig omskakning. Den så bildade fällningen löses så småningom, så att, då all lukt af kolsyreetyleter försvunnit, allt löst sig. Den varma lösningen neutraliseras därefter med ammoniak, hvarvid kondensationsprodukten kristallinisk utfaller. Den omkristalliseras ur alkohol och erhålles därvid i form af mikroskopiska spetsiga nålar. Föreningen förändras ej vid upphettning till 300° C.

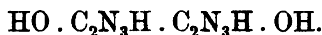
[1] Kalken innehöll så små spår af Cl, att jag ej ansåg nödigt göra bestämning däraf.

Analys:

0,1638 gr. vid 130° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,2213 gr. CO_2 och 0,0898 gr. H_2O:

	Beräknadt:	Funnet:
C	36,9 %	36,8 %
H	6,2 %	6,1 %

Bis-(5)-oxi-(3)-triazol.



$HO . C_2N_3H . C_2N_3H . OH.$

Den nyss beskrifna kondensationsprodukten löses i något öfverskott af 9-%-ig kalilut, och den så erhållna lösningen upphettas några timmar i slutet rör till ungefär 130° C. Efter afsvalning öppnas röret, i hvilket intet tryck finnes, och lösningen neutraliseras med ättiksyra. Bisoxitriazolen utfaller då som ett gulhvitt pulver. Då föreningen är olöslig i alla syror och organiska lösningsmedel, sökte jag rena den genom lösning i kalilut och utfällning med klorvätesyra. Vid upphettning till 325° C. förändras ej substansen.

Analys:

0,1640 gr. vid 130° torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,1786 gr. CO_2 och 0,0428 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	28,6 %	29,7 %
H	2,4 %	2,9 %

Kaliumsalt af Bis-(3)-triazol-(5)-karbonsyra.



$KOOC . C_2N_3H . C_2N_3H . COOK.$

Bismetyl- eller bisetyl-triazol försättes med öfverskott af 50-%-ig kalilut samt uppvärmes på vattenbad. Därtill sättes så småningom en varm konc. lösning af kaliumpermanganat, så länge affärgning äger rum. När permanganatet ej längre affärgas, tillsättes litet alkokol, så att fullständig affärgning äger rum. Man utspäder med vatten och filtrerar. Mangansuperoxiden utkokas noga med vatten. Det rätt utspädda filtratet surgöres med ättiksyra, hvarvid en kristallinisk fällning så småningom bildas. För fullständig utfäll-

ning låter man lösningen stå cirka 12 tim. Därefter afsuges lösningen, och fällningen tvättas noga med alkohol. För rening omkristalliseras den ur vatten. Kaliumsaltet af bistriazolkarbonsyra erhålles därvid i form af fina hvitglänsande nålar.

Analys:

1) 0,2095 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,1460 gr. CO_2 och 0,0359 gr. H_2O.

Detta gör 0,03982 gr. C; därtill skall läggas 0,0079 gr. C, som kalit kvarhåller.

	Beräknadt för:	Funnet:
$(KO_2C . C_2N_3H)_2 + H_2O$.		
C	22,6 %	22,8 %
H	1,2 %	1,9 %

2) 0,2398 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid glödgning med H_2SO_4 [1] 0,1392 gr. K_2SO_4.

	Beräknadt för:	Funnet:
	$(KO_2C . C_2N_3H)_2$	
K	26,1 %	26,1 %

Acetylderivat af Bis-(3)-triazol-(5)-karbonsyra. [2]

Föreningen erhålles genom långvarig kokning af vid 100° C. torkadt kaliumsalt med mycket stort öfverskott af acetanhydrid. Då saltet fullständigt lösts och lösningen kokar lugnt, låter man den svalna. Acetylderivatet utkristalliserar därvid. Kristallerna befrias från moderluten samt tvättas med kall isättika. Därefter omkristalliseras föreningen ur en blandning af lika volymer isättika och acentanhydrid. Föreningen erhålles därvid i godt utbyte, då den i lösningsmedlet är i värme lättlöslig, i köld olöslig. För torkning införes substansen i exsick. (kalk och H_2SO_4).

Analys:

1) 0,1959 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3090 gr. CO_2 och 0,0620 gr. H_2O.

---

[1] Fresenius: Anleit. zur quant. chem. Anal. I: 216.

[2] Analyserna å acetyl- och benzoyl-derivaten gifva varierande värden.

2) 0,1925 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3049 gr. CO_2 och 0,0625 gr. H_2O.

Funnet af analys 1.: 43,0 % C ocn 3,5 % H samt af analys 2.: 43,2 % C och 3,7 % H.

3) 0,3281 gr. exsickatortorkad substans gaf efter uppvärmning på vattenbad med utspädd HCl och därefter företagen upphettning till 140° C. 0,2030 gr. bistriazolkarbonsyra.

Funnet: 61,9 % bistriazolkarbonsyra.

Kokar man acetylderivatet med alkohol eller isättika, äger först upplösning rum. Fortsättes kokningen emellertid några ögonblick därefter, sönderdelas föreningen och karbonsyran utfaller.

Benzoylderivatet af Bis-(3)-triazol-(5)-karbonsyra. [1]

Föreningen erhålles, om man kokar vid 100° C. torkadt kaliumsalt med stort öfverskott af benzoylklorid. Då saltet fullständigt lösts, är reaktionen slut. Man filtrerar och låter filtratet kallna för kristallisation. Då benzoylderivatet utkristalliserat, afhälles lösningen och den erhållna kristallmassan tvättas först med eter, så med alkohol och till sist med vatten. Benzoylderivatet erhålles på detta sätt i form af en svagt grågul kristallmassa. Under mikroskopet visade sig kristallerna vara trekantiga prismer. Smältpunkt 208—210° C.

Benzoylderivatet sönderdelas ej så lätt som acetylderivatet. Så tål det tvättning med kallt vatten och är en luftbeständig förening. Vid kokning med vatten sönderdelas det ytterst långsamt äfven vid närvaro af mineralsyror. Jag har dock fullständigt sönderdelat detsamma genom uppvärmning i öppen skål på vattenbad med isättika och konc. HCl. För att fullständigt bortskaffa all benzoesyra måste man dock flere gånger afdunsta till torrhet med isättika och konc. HCl.

Analys:

1) 0,2245 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,5087 gr. CO_2 och 0,0741 gr. H_2O.

Funnet: 61,8 % C och 3,7 % H.

---

[1] Se not 2 föregående sida.

2) 0,3435 gr. exsickatortorkad substans gaf vid uppvärmning med isättika och konc. HCl i platinaskål å vattenbad och därefter företagen upphettning i torkskåp till 140° C. 0,1257 gr. bistriazolkarbonsyra.

Funnet: 36,6 % bistriazolkarbonsyra.

Bis-(3)-triazol-(5)-karbonsyra.



$HOOC . C_2N_3H . C_2N_3H . COOH$.

Karbonsyran erhålles, om man kokar acetylderivatet med vatten. Den erhålles därvid såsom ett hvitt pulver. Den renas bäst genom omkristallisering ur en blandning af 2 vol. isättika och 1 vol. vanlig utspädd klorvätesyra. Därvid erhålles dess hydroklorat i form af nästa färglösa blad. Karbonsyran själf, hvilken erhålles vid upphettning af hydrokloratet, är hvit.

Analys:

0,1890 gr. vid 140° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,2254 gr. CO_2 och 0,0408 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	32,1 %	32,4 %
H	1,8 %	2,4 %

Karbonsyran är mycket svårlöslig i varm isättika samt kristalliserar därur i små mikroskopiska kristaller. Den är olöslig i vatten och alkohol samt förändras ej vid upphettning till 325° C.

Hydrokloratet $HOOC . C_2N_3H . C_2N_3H . COOH + 2 HCl$ erhålles, såsom nyss nämnts, i form af nästan färglösa blad.

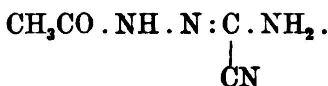
Analys:

1) 0,1277 gr. lufttorkad substans gaf efter förbränning med kalk 0,1935 gr. AgCl.

2) 0,2143 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 140° C. 0,0521 gr. HCl.

	Beräknadt:	Funnet: 1.	Funnet: 2.
HCl	24,6 %	24,9 %	24,3 %

Dicyanacetylhydrazid.



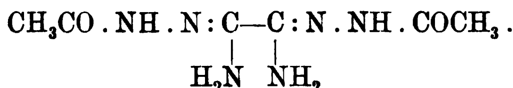
1 viktsdel acetylhydrazid[1] löses i 2 viktsdelar H_2O, och lösningen afkyles i isvatten. I den så afkylda lösningen inledes cyangas (af cyankvicksilfver genom upphettning). Så småningom börja kristaller afskiljas i lösningen. Afkylningen afbrytes nu under fortsatt cyangasinledning samt omröring af lösningen. När lösningen antager en gul färgton, afbrytes cyangasinledningen och lösningen afkyles på nytt i isvatten. Man låter den därpå stå i köldblandningen några timmar, under det man emellanåt kraftigt omskakar densamma. Den därvid erhållna kristallmassan frånskiljes så lösningen samt tvättas med litet 50-%-ig alkohol. För rening omkristalliseras föreningen ur alkohol, däri den dock är mycket svårlöslig. Erhålles därvid i form af gulbruna blad, hvilka under sönderdelning smälta vid 204—205° C.

Analys:

0,1561 gr. vid 100° torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 57,8 kbcm. kväfgas vid 13,1° C. och 768,5 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	44,4 %	44,7 %

Diacetylcyanhydrazin.



Beräknade mängder dicyanacetylhydrazid och acetylhydrazid upphettas långsamt till 100° C. i slutet rör och alkoholisk lösning. Efter några timmars upphettning och afsvalning erhålles den sökta föreningen i form af ett gulhvitt pulver. Göres uppvärmning mycket långsamt, märkes vid öppnandet intet tryck och obetydlig lukt af cyan. Sub-

[1] I. 51: 185.

stansen tvättas noga med alkohol och omkristalliseras sedan ur vatten efter utkokning med blodlutskol. Erhålles därvid i form af matta genomskinliga nålar.

För bistriazolkondensation kokas den så erhållna vid 100° C. torkade produkten med acetanhydrid. I öfrigt förfares enligt beskrifning öfver bismetyltriazols framställning. Hydrokloratet framställdes och analyserades.

Analys:

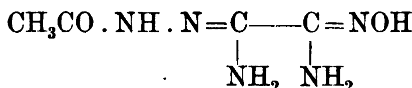
1) 0,2143 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 150° C. 0,0658 gr. HCl.

	Beräknadt för:	Funnet:
$CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3 + 2\,HCl.$		
HCl	30,8 %	30,7 %

2) 0,1485 gr. vid 150° torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,2401 gr. CO_2 och 0,0708 gr. H_2O.

	Beräknadt för:	Funnet:
$CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3$		
C	43,9 %	44,1 %
H	4,9 %	5,3 %

Amidoximen af dicyanacetylhydrazid.



$$CH_3CO . NH . N{=}\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}{-\!\!-}\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}{=}NOH$$

Föreningen erhålles, om man till en varm alkohollösning af dicyanacetylhydrazid sätter beräknad mängd hydroxylamin (af klorhydratet + Na_2CO_3) löst i minsta mängd vatten. Man afdunstar alkoholen i en öppen skål på vattenbad under vattentillsättning. Då alkoholen afdunstat, låter man lösningen kallna. Därvid erhålles amidoximen i form af en bladig kristallmassa, hvilken tvättas med vatten. Föreningen renas genom omkristallisation ur vatten. Den erhålles därvid i form af glänsande, glimmerliknande tunna stafvar, hvilka under sönderdelning smälta vid 202° C. Föreningen kristalliserar med 1 mol. kristallvatten, hvilket bortgår vid 90° C.

Analys:

0,2091 gr. vid 90° C. torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 79,0 kbcm. kväfgas vid 16,5° C. och 750,7 mm. barometertryck.

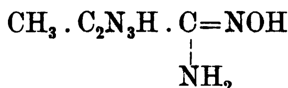
	Beräknadt för: $C_4H_9O_2N_5$	Funnet:
N	44,0 %	44,2 %

0,2363 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 90° C. 0,0248 gr. H_2O.

	Beräknadt för: $C_4H_9O_2N_5 + H_2O$	Funnet:
H_2O	10,2 %	10,5 %

Föreningen löses lätt i varmt vatten samt i alkohol. Den ger med $FeCl_3$ amidoximreaktion.

Metyltriazolamidoxim.



Föregående amidoxim af dicyanacetylhydrazid upphettades i slutet rör med beräknad mängd (1 mol.) $NaOC_2H_5$ i alkoholisk lösning till 110° C. under några timmar. Efter afsvalning öppnades röret, i hvilket intet tryck och obetydlig lukt af ammoniak kunde märkas, hvarefter rörinnehållet efter surgöring med ättiksyra afdunstades till torrhet på vattenbad i en öppen skål. Då all lukt af ättiksyra försvunnit, hvilket naturligen påskyndas, om den till torrhet å vattenbad afdunstade lösningen upphettas i torkskåp till 100° C., behandlas den afsvalnade gulhvita återstoden med vatten. Efter filtrering och tvättning med vatten löses den kvarvarande massan för omkristallisation i vatten. Föreningen erhålles därvid ren i form af färglösa nålar, hvilka under sönderdelning smälta vid 212° C.

Analys:

0,1838 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,2301 gr. CO_2 och 0,0848 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	34,0 %	34,2 %
H	5,0 %	5,1 %

Föreningen är olöslig i vatten vid vanlig temperatur och något svårlösligare än föregående oxim i kokande vatten. Den ger med järnklorid amidoximreaktion.

Bismetyltriazol.



$CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3$

Metyltriazolamidoxim upphettas i slutet rör med beräknad mängd acetylhydrazid i alkohollösning under några timmar till 110—115° C. Efter afsvalning erhålles den sökta föreningen i form af hvita nålar. Intet tryck visade sig vid rörets öppnande. Föreningen renades genom omkristallisation ur isättika.

Analys:

0,1982 gr. vid 150° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3183 gr. CO_2 och 0,0928 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	43,9 %	43,8 %
H	4,9 %	5,2 %

Af föreningen framställdes och analyserades det karakteristiska *kloroplatinatet*, hvilket erhölls på vanligt sätt i form af stora rödgula prismer af formeln $(CH_3C_2N_3H)_2 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$.

Analys:

0,1650 gr. exsickatortorkad substans afgaf vid upphettning till 135° C. 0,0114 gr. H_2O samt gaf vid förbränning 0,0521 gr. Pt.

	Beräknadt:	Funnet:
Pt	31,9 %	31,6 %
H_2O	5,9 %	6,1 %

Framställning af cyanhydrazin.

Rubeanväte löses i kokande alkohol, och till denna varma lösning sättes beräknad mängd hydrazinhydrat. Vid tillsättningen af hydrazinhydratet förfar man tillräckligt försiktigt att lösningen ej pöser öfver på grund af den lifliga svafvelväteutvecklingen. Då allt hydrazinhydrat tillsatts, försvinner lösningens intensiva röda färg så att den blir svagt gulfärgad. Den varma lösningen lämnas nu att kallna under flitig omröring för att underlätta svafvelvätebortgången och

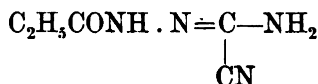
påskynda utkristalliserandet af cyanhydrazinet. När lösningen är kall och kristallmassan fullständigt afskilts afsuges lösningen och massan tvättas med alkohol och äfven med en blandning af alkohol och eter. Därvid erhålles föreningen ren för synteser i form af en nästan färglös kristallmassa.

Analys:

0,1141 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 68,3 kbcm. kväfgas vid 15,6° C. och 758,2 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	70,7 %	71,0 %

Dicyanpropionylhydrazid.



Vid framställning af denna förening utgick jag från propionylhydrazid, hvilken sistnämnda förening jag erhöll genom att i slutet rör till 150° C. upphetta beräknade mängder propionsyreetyleter och hydrazinhydrat (50 %-ig lösning). Propionylhydraziden befriades i vakuum från alkohol. Den utkristalliserar mycket svårt.

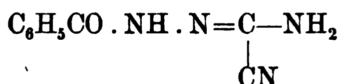
Vid framställningen af dicyanpropionylhydrazid använde jag propionylhydrazid, som endast delvis kristalliserat, och som i öfrigt var en tjockflytande vätska. Denna utspäddes med litet H_2O och afkyldes till cirka 20° C. Därefter inleddes cyangas, under det temp. i lösningen småningom sänktes till ungefär 10° C. Den sökta föreningen erhålles därvid i form af en hvitgul kristallmassa. För rening omkristalliserades föreningen ur alkohol. Den erhölls därvid i vårtlika kristallgyttringar.

Analys:

0,1883 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 64,0 kbcm. kväfgas vid 14,6° C. och 755,3 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	40,0 %	40,3 %

Dicyanbenzoylhydrazid.



$$C_6H_5CO . NH . N{=}C{-}NH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad | $$
$$\qquad\qquad\qquad\quad CN$$

I en vattenlösning af benzoylhydrazid[1] inledes cyangas, under det man tillser att lösningens temp. därvid hålles mellan 10° och 15° C. Dicyanföreningen erhålles därvid så småningom i form af en hvit kristallmassa. När utfällningen blifvit riklig, afbrytes cyangasinledningen och kärlet tillslutes samt lämnas att stå i isvatten några timmar. Det omskakas därunder då och då. På detta sätt erhålles en tjock hvit fällning af dicyanbenzoylhydrazid, hvilken frånskiljes lösningen och tvättas med vatten. Inleder man i den från fällningen skilda lösningen cyangas på nytt samt därvid förfar på samma sätt, erhålles mera dicyanförening. De sist erhållna kristallerna äro emellertid gulfärgade. Föreningen omkristalliseras ur alkohol, däri den är tämligen löslig. Den kristalliserar därvid i form af fina, gulhvita nålar, samlade till bollar, hvilka under sönderdelning smälta vid 194°—195° C.

Analys:

1) 0,2143 gr. vid 80° torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,4495 gr. CO_2 och 0,0906 gr. H_2O.

2) 0,2021 gr. vid 80° torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 50,4 kbcm. kväfgas vid 15,8° C. och 758,0 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
C_9	57,4	57,2
H_8	4,3	4,7
N_4	29,8	29,5
O	8,5	—
	100,0	

[1] Journ. für prakt. Chem. 50: 295.

Tryckt den 7 juli 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Über Katalyse von Aethylacetat durch Salpetersäure bei Gegenwart von Alkalinitraten

von

HÅRALD LUNDÉN.

Mitgeteilt am 11. Mai 1904 durch P. KLASON und S. ARRHENIUS.

Es ist lange bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker und bei der Katalyse von Estern mittels Säuren oder bei der Saponifikation durch Basen durch Zusatz von Neutralsalzen verändert wird. Man nennt diese Wirkung Neutralsalzwirkung. Alkalinitrate und Alkalichloride haben bei der Zuckerinversion ungefähr denselben Einfluss[1], bei der Saponifikation von Aethylacetat durch Kali- oder Natronlauge aber haben jene eine verzögernde, diese eine beschleunigende Wirkung[2]. Bei der Katalyse von Estern mittels Säuren hat man nur den Einfluss von Chloriden untersucht. Ich habe deshalb nach Aufforderung des Herrn Dr. EULER einige Versuche über den Einfluss von Alkalinitraten bei der Katalyse von Aethylacetat durch Salpetersäure gemacht.

---

[1] ARRHENIUS: Zeit. f. phys. Ch. **4**, 240 (1889). SPOHR: Journ. f. prakt. Ch. (Neue Folge) **32**,54.
[2] ARRHENIUS: Zeit. f. phys. Ch. **1**, 110 (1887). Siehe auch Zeit. f. phys. Ch. **32**,357 (1900).

Die Versuchsmetode war im wesentlichen die in »OSTWALD-LUTHER: Physiko-chemische Messungen» beschriebene. 25 $\overline{cm}^3$ Salpetersäure von bekannter Normalität wurden mit 25 $\overline{cm}^3$ Wasser — bez. Salzlösung — verdünnt. Nachdem die Mischung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurden 50 $\overline{cm}^3$ gleichfalls vorgewärmte Esterlösung zugesetzt. Korrektionen wegen Kontraktion bei Zusatz von Salzlösungen und wegen der Wärmeausdehnung wurden auf Grund ihres äusserst geringen Betrages nicht angebracht. Die Temperatur konnte in der Nähe von 25° auf 0.°02 konstant gehalten werden. Die Konstanten wurden mittels der ARRHENIUS'schen Temperaturformel mit dem Exponential-Koëffizienten 8695[1] auf die Temperatur 25° reduziert. Weil Unregelmässigkeiten im Anfang des Reaktionsverlaufes leicht eintreffen können, machte ich die erste Titrierung nach ungefähr einer Stunde. Die Titrierungen wurden so ausgeführt, dass jedes Mal 5 $\overline{cm}^3$ herausgenommen und auf Eis pipettiert wurden. Die Zeit, bei welcher die Ausströmung begann, wurde notiert. Baryumhydroxyd wurde als Titrierflüssigkeit angewandt.

In den folgenden Tabellen ist unter der Rubrik »Zeit» die Zeit in Minuten und unter »$\overline{cm}^3$» das Anzahl Kubikcentimetern Baryt angegeben, die für Neutralisation von 5 $\overline{cm}^3$ der Reaktionsmischung nötig waren. Auf der rechten Seite dieser Kolumne stehen die Reaktionskonstanten — mit 10^5 multipliciert — die nach der Formel ausgerechnet sind:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{A - x_1}{A - x_2},$$

in welche K die Reaktionsgeschwindigkeit, x_1 bez. x_2 die Anzahl der Kubikcentimeter, die für Neutralisation zur Zeit t_1 bez. t_2 nötig waren und A den Schlusstiter bedeutet. In den Tabellen ist dieser neben dem Zeichen ∞ in der Zeitkolumne angegeben. Der Bequemlichkeit halber habe ich bei der Ausrechnung dekadische Logarithmen benutzt.

---

[1] PRICE: Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 1899 N:o 9 p. 932.

Reaktionsmischung: 0,493 HNO_3 + 0,24 Aethylacetat. Temp. 24.°93.

Zeit.	$\overline{cm^3}$	$x_1 = 29,86$	$x_1 = 30,85$	$x_1 = 30,05$	$x_1 = 32,63$
0	29,86				
30,4	30,85				
72,85	32,05				
94,65	32,63	139,5			
115,15	33,10	138,2	137,5		
176,85	34,37	138,4	137,9	137,7	
217,5	35,10	138,2	137,7	137,6	136,6
244,0	35,52			Mittel	138,0
∞	40,34			» für 25°	138,9

Hier habe ich nicht alle Konstanten, die berechnet werden können, mitgenommen, denn solche, bei welchen die Differenz $x_2 - x_1$ klein ist, sind natürlich unsicher.

Reaktionsmischung: 0,493 HNO_3 + 0,24 Aethylacetat. Temp. 24.°78.

Zeit.	$\overline{cm^3}$	$x_1 = 29,66$	$x_1 = 32,10$	$x_1 = 33,78$
0	29,66	137,6		
89,4	32,10	136,3	135,0	
171,65	33,78	136,7	136,1	137,5
245,3	34,98		Mittel	136,5
∞	39,55		» für 25°	139,5

Mittel für 0,493 HNO_3 bei 25° *139,2.*

Reaktionsmischung: 0,25 HCl + 0,24 Aethylacetat. Temp. 24.°93.

Zeit.	$\overline{cm^3}$	$x_1 = 15,39$	$x_1 = 15,78$	$x_1 = 16,38$	$x_1 = 16,80$
0	15,39				
22,0	15,78				
52,75	16,38				
78,0	16,80	72,89			
101,25	17,22	71,16	72,08		
124,45	17,55	71,66	72,37	71,18	
170,4	18,26	71,68	72,31	71,27	71,85
189,15	18,53			Mittel	71,8
∞	27,10			» für 25°	*72,3*

Ein Versuch mit 0,25 HCl + 0,25 NaCl gab eine Konstante gleich *77,3* als Resultat.

Betreffs der Versuchsfehler kann folgendes gesagt werden: Jedesmal, wenn man einen Teil der Reaktionsmischung wegnimmt, muss man die Flasche öffnen, der leere Raum im Reaktionsgefäss wird immer vergrössert, und die Konzentration des Esters nimmt durch Verdunstung ab. Der wichtigste Fehler, der dadurch hervorgerufen wird, liegt in *A*. Dies kann einen methodischen Fehler verursachen. Ich habe deshalb auf folgende Weise gearbeitet. Die Reaktionsflüssigkeit wurde auf dieselbe Weise wie vorher bereitet, aber dann in 5 Kölbchen von ungefähr 15 $\overline{cm}^3$ Inhalt mittels einer Anordnung übergeführt, die einer Spritzflasche ähnelt. Im ersten und letzten Fläschchen wurde der Endtiter bestimmt. Man öffnet also diese Fläschen nicht früher als man den Schlusstiter ermitteln will. Jede in den Tabellen unter $\overline{cm}^3$ angegebene Zahl ist das Mittel aus zwei Bestimmungen. Der Konstanten, die zu der grössten Zeit gehört (siehe die folgenden Tabellen) habe ich bei der Berechnung des Mittelwertes ein doppelt so grosses Gewicht gegeben als den beiden anderen, denn bei jenen ist auch die Differenz $x_2 - x_1$ doppelt so gross. In den folgenden Versuchen war die Normalität des Esters ungefähr 0,14.

Reaktionsmischung: 0,2844 HNO_3. Temp. 25°.01.

Zeit.	$\overline{cm}^3$		
0	34,72		
149,1	37,91		
300,5	40,37	81,07	
∞	47,83	81,32	81,62
∞	47,87	Mittel	81,33
Mittel	47,85	» für 25°	*81,25*

Reaktionsmischung: 0,2825 HNO_3. Temp. 25°.01.

Zeit.	$\overline{cm}^3$			Zeit.	$\overline{cm}^3$		
0	30,98			0	33,74		
147,5	33,98			169,1	37,41		
324,8	36,67	80,07		307,8	39,66	80,23	
∞	43,56	80,32	80,53	∞	47,39	80,00	79,78
∞	43,60	Mittel	80,31	∞	47,45	Mittel	80.00
Mittel	43,58	» für 25°	80,23	Mittel	47,42	» für 25°	79,92

Mittel für 0,2825 HNO_3 bei 25° *80,1*.

Reaktionsmischung: 0,2825 HNO_3 + 0,5 KNO_3.

Temp. 25°.01.

Zeit.	cm³		
0	33,59		
167,4	37,44		
318,4	40,02	84,71	
∞	47,39	85,38	86,13
∞	47,43	Mittel	85.40
Mittel	47,41	» für 25°	85,31

Temp. 24°.98.

Zeit.	cm³		
0	34,36		
152,3	37,73		
293,0	40,11	83,91	
∞	47,54	84,61	85,37
∞	47,61	Mittel	84,63
Mittel	47,58	» für 25°	84,80

Mittel für 0,2825 HNO_3 + 0,5 KNO_3 bei 25° *85,1*.

Reaktionsmischung: 0,2825 HNO_3 + 0,5 $NaNO_3$.

Temp. 25°.01.

Zeit.	cm³		
0	34,14		
167,9	37,87		
320,6	40,31	85,51	
∞	47,36	84,90	84,22
∞	47,43	Mittel	84,88
Mittel	47,39	» für 25°	84,80

Temp. 24°.98.

Zeit.	cm³		
0	34,86		
157,7	38,25		
298,3	40,47	85,43	
∞	47,54	84,78	84,04
∞	47,60	Mittel	84,75
Mittel	47,57	» für 25°	84,92

Mittel für 0,2825 HNO_3 + 0,5 $NaNO_3$ bei 25° *84,9*.

Reaktionsmischung: 0,1422 HNO_3.

Temp. 24°.48.

Zeit.	cm³		
0	17,00		
258,3	20,02		
453,3	21,92	38,35	
∞	31,78	38,68	39,13
∞	31,83	Mittel	38,71
Mittel	31,81	» für 25°	40,72

Temp. 25° 01.

Zeit.	cm³		
0	17,17		
239,5	20,14		
479,5	22,56	40,65	
∞	31,93	41,05	41,45
∞	31,99	Mittel	41,05
Mittel	31,96	» für 25°	41,01

Temp. 25°.01.

Zeit.	cm³		
0	15,93		
241,8	18,69		
486,6	20,98	40,24	
∞	29,65	40,85	41,45
∞	29,71	Mittel	40,85
Mittel	29,68	» für 25°	40,81

Temp. 25°.01.

Zeit.	cm³		
0	17,19		
242,4	20,11		
495,3	22,62	39,80	
∞	31,82	40,57	41,32
∞	31,88	Mittel	40,57
Mittel	31,85	» für 25°	40,53

Mittel für 0,1422 HNO_3 bei 25° *40,8*.

Reaktionsmischung: 0,1422 + 0,5 KNO_3. Temp. 25°.01.

Zeit.	cm^3			Zeit.	cm^3		
0	17,41			0	17,88		
242,9	20,41			229,8	20,71		
494,9	22,92	41,97		448,8	22,85	42,54	
∞	31,70	42,60	43,20	∞	31,88	42,28	41,99
∞	31,79	Mittel	42,59	∞	31,96	Mittel	42,28
Mittel	31,75	» für 25°	42,55	Mittel	31,92	» für 25°	42,24

Zeit.	cm^3		
0	16,15		
244,7	19,00		
481,1	21,22	42,05	
∞	29,63	42,47	42,90
∞	29,69	Mittel	42,48
Mittel	29,66	» für 25°	42,44

Mittel für 0,1422 HNO_3 + 0,5 KNO_3 bei 25° *42,4*.

Reaktionsmischung: 0,1422 HNO_3 + 0,5 $NaNO_3$. Temp. 25°.01.

Zeit.	cm^3			Zeit.	cm^3		
0	17,64			0	16,47		
243,8	20,62			238,8	19,17		
494,3	23,05	42,60		479,3	21,39	41,69	
∞	31,62	42,87	43,15	∞	29,61	42,32	42,97
∞	31,67	Mittel	42,87	∞	29,69	Mittel	42,33
Mittel	31,65	» für 25°	42,83	Mittel	29,65	» für 25°	42,29

Mittel für 0,1422 HNO_3 + 0,5 $NaNO_3$ bei 25° *42,6*.

Reaktionsmischung: 0,1321 HCl. Temp. 25°.01.

Zeit.	cm^3			Zeit.	cm^3		
0	15,16			0	14,78		
221,3	17,52			239,2	17,39		
446,8	19,49	38,05		482,6	19,55	38,09	
∞	28,53	37,97	37,90	∞	28,54	38,20	38,29
∞	28,57	Mittel	37,97	∞	28,60	Mittel	38,20
Mittel	28,55	» für 25°	37,93	Mittel	28,57	» für 25°	38,16

Mittel für 0,1321 HCl bei 25° *38,05*.

Reaktionsmischung: 0,2642 HCl. Temp. 25°.01.

Zeit.	$\overline{\text{cm}}^3$			Zeit.	$\overline{\text{cm}}^3$		
0	29,70			0	29,12		
147,3	32,60			147,0	32,19		
295,2	34,90	76,15		300,1	34,63	77,14	
∞	42,43	77,17	76,41	∞	42,43	76,95	76,75
∞	42,44	Mittel	76,73	∞	42,52	Mittel	76,95
Mittel	42,44	» für 25°	76,65	Mittel	42,48	» für 25°	76,83

Mittel für 0,2642 HCl bei 25° *76,7*.

Bei der Berechnung der Erhöhung, die ein Salz verursacht, muss man in Betracht ziehen, dass der Dissociationsgrad der Säure herabgesetzt und also die Wasserstoffionkonzentration vermindert wird. Die Konstanten sollten also kleiner werden, wenn man ein Salz zusetzt. Die Berechnungsweise, die ich benutzt habe, um die Verminderung des Dissociationsgrades zu berechnen, ist dieselbe die KAY angewandt hat[1]. Den Dissociationsgrad der Säuren habe ich nach den Werten der Leitfähigkeiten, die in »KOHLRAUSCH-HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte» angegeben sind, denjenigen der Salze nach den Versuchen KOHLRAUSCH's[2] berechnet. Als Wert von Λ_0 für Wasserstoff habe ich die Zahl 318 angewandt. Bei Berechnung der Erhöhung durch das Salz wurde auf eine Weise, die von ARRHENIUS[3] angegeben ist, verfahren. Man nimmt an, dass die Reaktionskonstante in dem Gebiet, welches die Dissociationsgradsverminderung umfasst, der Wasserstoffionkonzentration proportional ist. Wenn also α_1 bez. α_2 der Dissociationsgrad der Säure ohne Zusatz bez. der Säure bei Gegenwart von Salz ist, und wenn K_1 bez. K_2 die Konstanten der Säure ohne Zusatz bez. der Säure bei Gegenwart von Salz ist, so ist die prozentische Erhöhung

$$100 \frac{K_2 - K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}{K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}$$

[1] Proc. of the R. Soc. of Edinburgh *22* (1898—99) p. 502.
[2] Sitz-ber. d. Akad. d. W. zu Berlin 1900 p. 1003 und 1902 p. 574.
[3] Zeit. f. phys. Ch. **4**, 236 (1889).

Rechnet man in diese Weise, so bekommt man folgende Tabelle, in welche K die Konstante, α_1 bez. α_2 den Dissociationsgrad der Säure bez. des Salzes bedeutet. Unter der Rubrik »%» ist die prozentische Erhöhung pro 0,1 Aeqvivalent angegeben.

	α_1	α_2	K	%
0,493 HNO_3	0,855		139,2	
0,2844 »	0,882		81,25	
0,2825 »	0,882		80,1	
» » + 0,5 $NaNO_3$	0,839	0,652	84,9	2,28
» » + 0,5 KNO_3	0,839	0,652	85,1	2,33
0,1422 »	0,909		40,8	
» » + 0,5 $NaNO_3$	0,849	0,677	42,6	2,36
» » + 0,5 KNO_3	0,849	0,677	42,4	2,26

Die prozentische Erhöhung ist also 2,3 pro 0,1 Aeqvi valent oder ungefähr die Hälfte des Wertes 4,4, den KAY (loc. cit.) für Chloride gefunden hat. Diese Berechnungsweise ist jedoch nicht streng richtig, denn die Konstante ist nicht der Wasserstoffionkonzentration proportional. ARRHENIUS[1] hat gefunden, dass man bei der Zuckerinversion mit Säuren die Konstante mittels der Formel

$$am + bm^2,$$

(m ist Wasserstoffionkonzentration, a und b sind Konstanten) in welcher a für alle Säuren denselben Wert hat, ausdrücken kann. Setzt man nun

$$K_{HCl} = A\,\{1 + a\,.\,m_H + b\,.\,m_{Na} + c\,.\,m_{Cl}\}$$
$$K_{HNO_3} = A\,\{1 + a\,.\,m_H + b\,.\,m_{Na} + c\,.\,m_{NO_3}\},$$

wo m_H, m_{Na}, m_{Cl} und m_{NO_3} Konzentrationen der Wasserstoff-, Natrium-, Chlor- und Nitrationen, K_{HCl} und K_{HNO_3} die Konstanten — mit 10^5 multipliziert und mit dekadischen Logarithmen ausgerechnet — bedeuten, so erhält man nach

[1] Textbook of Elektrochemistry p. 183. Siehe auch Zeit. f. phys. Ch. **28**, 329 (1899).

meiner Bestimmungen für Salpetersäure $A = 307$ ($\pm$ 5), $a + d = 0{,}21$ und $b + d = 0{,}37$ und für Salzsäure 304 ($\pm$ 5) $a + c = 0{,}34$ und $b + c = 0{,}62$. Nach den Bestimmungen von Kay für Salzsäure erhält man $A = 288$ ($\pm$ 5) $a + c = 0{,}58$ und $b + c = 0{,}68$. Die Ziffern KAY's habe ich auf 25° auf dieselbe Weise wie vorher reduziert (siehe p. 266). Weil kein Unterschied zwischen Kalium- und Natriumsalzen besteht, ausgenommen die Ungleichkeit des Dissociationsgrades der Chloride, so ist die Konstante b für beide Salze dieselbe.

Man findet, dass die Werte, welche am besten mit den Experimenten übereinstimmen, die folgenden sind:

$$A = 304\ (\pm 5),\quad a + c = 0{,}34\ (\pm 0{,}10),\quad b + c = 0{,}58\ (\pm 0{,}02),\quad a + d = 0{,}18\ (\pm 0{,}02),\quad b + d = 0{,}42\ (\pm 0{,}06).$$

HNO_3 bei 25°. HCl bei 25°.

	Beob.	Ber.		Beob.	Ber.	Autor.
0,493 HNO_3	139,2	137,7	0,2642 HCl	76,7	76,5	LUNDÉN.
0,2844 »	81,3	79,8	0,25 »	72,3	71,2	»
0,2825 »	80,1	79,1	0,25 »	69,4	71,2	PRICE.[1]
» » + 0,5 $NaNO_3$	84,9	84,6	0,25 » + 0,25 NaCl	77,3	76,7	LUNDÉN.
» » + 0,5 KNO_3	85,1	84,6	0,2 »	57,0	57,7	KAY.
0,1422 »	40,8	40,1	0,2 » + 0,2 NaCl	60,4	60,7	»
» » + 0,5 $NaNO_3$	42,6	42,4	0,2 » + 0,1 NaCl	58,5	58,9	»
» » + 0,5 KNO_3	42,4	42,4	0,2 » + 0,2 KCl	60,3	60,5	»
			0,1321 »	38,1	38,0	LUNDÉN.
			0,1 »	27,8	28,7	KAY.
			0,1 » + 0,05 KCl	28,0	29,0	»
			0,09524 »	29,2	27,4	WINKELBLECH.[2]
			0,02976 »	8,60	8,63	»

Der Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Werten beruht darauf, dass die erstgenannten verschiedenen Verfassern entnommen sind und also wahrscheinlich durch methodische Fehler verursachte Abweichungen enthalten, die positiv oder negativ sein können. Dass

[1] Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 1899 N:o 9 p. 932.
[2] Zeit. f. phys. Ch. *36*, 578 (1901).

KAY kleinere Werten als ich gefunden hat, kann darauf beruhen, dass er keine kontrollierten Thermometer angewandt hat.

Nach den Bestimmungen von KAY, PRICE und mir ist die folgende Tabelle für Salzsäure von 25° aufgestellt.

0,25	HCl	$K =$	71,0	±0,5
0,2	»	» =	57,2	±0,4
0,15	»	» =	43,2	±0,3
0,1	»	» =	28,5	±0,3.

Aus den Versuchen von TREY,[1] die mit Methylacetat ausgeführt sind, berechnet man $A = 320\,(\pm 5)$, $a + c = 0{,}45\ (\pm 0{,}05)$ und $b + c = 0{,}59\ (\pm 0{,}10)$. Alle Ziffern TREY's, die die Normalität angeben, sind mit den Faktor $\frac{10}{11}$ multipliziert, denn er hat seine Reaktionsmischung so bereitet, dass er 10 $\overline{\text{cm}}^3$ Säure von angegebener Stärke 1 $\overline{\text{cm}}^3$ Methylacetat zugesetzt hat. TREY hat zwar gefunden, dass Natriumchlorid etwas stärker als Kaliumchlorid wirkt, aber kein anderer hat eine Differenz gefunden, die grösser als der Versuchfehler ist. Bei der Berechnung von $b + c$ habe ich also das Mittel zwischen den Werten genommen, die man aus den Beobachtungen über Kalium- und Natriumsalzen erhält. Dass die Konstante A hier grösser ist, als ich gefunden habe, kann darauf beruhen, dass TREY eine höhere Konzentration des Esters (Normalität = 1,1) angewandt hat. COPPADORO[2] hat gefunden, dass eine Erhöhung der Esternormalität von 0,5 zu 1,0 eine Erhöhung der Konstante um 7 % verursacht. Bei den Bestimmungen, welche dem Wert 304 zu Grunde liegen, war die Esternormalität 0,1—0,14. Nimmt man an, dass die Konstante durch eine Steigerung der Normalität von 0,5 sich um 7 % erhöht, so wird A auf 302 reduziert, und dies stimmt mit dem vorigen Wert.

Man sieht also, dass $b + c$ bez. $b + d$ grösser ist als $a + c$ bez. $a + d$, oder dass die Neutralsalzwirkung der Säure selbst geringer als die des Salzes ist. Bei der Zuckerinversion ist

---

[1] Journ. f. prakt. Ch. (Neue Folge) *34*, 353.
[2] Gazz. Chim. Ital. *31*, 430 (1901).

das Verhältniss das umgekehrte. Nach einer Arbeit von Euler[1] ist die folgende Tabelle für Salzsäure bei 28° aufgestellt.

Zuckergehalt: 10 gr. in 100 cm³			Zuckergehalt: 5 gr. 100 in cm³		
	Beob.	Ber.		Beob.	Ber.
0,03125 HCl	(1,59)	1,59	0,03125 HCl	1,506	1,505
» +0,125 KCl	(1,71)	1,66	+0,125 KCl	1,619	1,574
» +0,25 KCl	(1,80)	1,77	+0,25 KCl	1,700	1,677
0,125 HCl	6,800	6,806	+0,50 KCl	1,870	1,860
» +0,125 KCl	7,188	7,181	0,125 HCl	(6,53)	6,53
» +0,25 KCl	7,561	7,570	+0,125 KCl	(6,85)	6,88
+0,50 KCl	8,290	8,346	+0,25 KCl	(7,13)	7,26

Die eingeklammerten Ziffern sind nicht beobachtet, sondern durch Interpolation vermittels Versuchen mit den Zuckergehalten 2,5 und 10 bez. 5 und 20 unter der Annahme berechnet, dass im Interpolationsgebiet die Zunahme der Konstante der Zunahme des Zuckergehalts proportional ist. Man erhält

$A = 48{,}6$ $a+c = 1{,}56$ $b+c = 1{,}00$ [für den Zuckergehalt 5]
» 51,6 » 1,38 » 0,98 [» » » 10]

In die obige Tabelle ist unter den Rubrik »Ber.», die Werte, die man mit diesen Ziffern bekommt, angegeben. Der Wert $a+c = 1{,}38$ steht in guter Übereinstimmung mit den Versuchen von Palmær.[2]

Hier ist also die Neutralsalzwirkung der Säure grösser als die des Salzes. Nach Arrhenius[3] und Spohr[4] haben die Nitrate und die Chloride ungefähr dieselbe erhöhende Einwirkung, und nach Ostwald[5] ist die Neutralsalzwirkung der Salpetersäure und der Salzsäure dieselbe.

[1] Zeit. f. phys. Ch. **32**, 348 (1900).
[2] Zeit. f. phys. Ch. **22**, 492 (1897).
[3] Zeit. f. phys. Ch. **4**, 240 (1889).
[4] Journ. f. prakt. Ch. (Neue Folge) **32**, 45 (1885).
[5] Journ. f. prakt. Ch. (Neue Folge) **31**, 312 (1885).

Zusammenfassung.

Bei der Katalyse von Aethylacetat mittels Salpetersäure erhöhen die Alkalinitrate die Reaktionsgeschwindigkeit mit 2,3 % pro 0,1 Aequivalent — wenn man das gewöhnliche Rechnungsverfahren anwendet — eine Erhöhung, die nur die Hälfte von derjenigen der Chloride ist. Die Neutralsalzwirkung der Salpetersäure selbst ist auch ungefähr die Hälfte von derjenigen der Salzsäure selbst.

Man kann die Wirkungen der Wasserstoff-, Kalium-, Natrium-, Chlor- und Nitrationen durch die Formeln ausdrücken:

$$K_{HCl} = A\,\{1 + a\,.\,m_H + b\,m_{Na} + c\,m_{Cl}\}$$
$$K_{HNO_3} = A\,\{1 + a\,.\,m_H + b\,m_{Na} + d\cdot m_{NO_3}\}$$

K = Reaktionsgeschwindigkeit mit dekadischen Logarithmen ausgerechnet und mit 10^5 multipliziert. m = Ionkonzentration. A, a, b, c und d sind Konstanten. Man kann m_{Na} mit m_K vertauschen, ohne dass b ihr Wert verändert.

Die Werte der Konstanten sind $A = 304$ ($\pm$ 5), $a + c =$ 0,34 ($\pm$ 0,10), $b + c = 0{,}58$ ($\pm$ 0,02), $a + d = 0{,}18$ ($\pm$ 0,02), $b + d = 0{,}42$ ($\pm$ 0,06).

Die Formeln gelten genau für die Zahlen ein und desselben Beobachters, wenn also die Beobachtungsdaten nicht durch ungleichartige methodische Fehler beeinflusst sind.

Es existiert also ein Unterschied zwischen Neutralsalzwirkung bei der Zuckerinversion und bei der Esterkatalyse durch Säuren, denn bei der Inversion existiert kein Unterschied zwischen Salpetersäure und Salzsäure. Die Neutralsalzwirkung bei der Esterkatalyse erinnert an die bei der Saponifikation mit Basen, denn hier vermindern die Nitrate und erhöhen die Chloride die Reaktionsgeschwindigkeit.

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut, April 1904.

Tryckt den 6 juli 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Studier öfver några skånska kalktuffer

af

C. KURCK.

(Meddelad den 14 september 1904 genom A. G. NATHORST och G. HOLM.)

I det följande lämnas en närmare redogörelse för de kalktuffundersökningar, hvilka jag med anslag från Naturhistoriska riksmuseets afdelning för fossila växter utförde sommaren 1900.[1] Dessa mina undersökningar afsågo företrädesvis Skånes kalktufflora, dittills endast studerad vid Benestad, provinsens viktigaste fyndort, hvars fossila fauna och flora jag i en föregående uppsats utförligt beskrifvit.[2] Samtliga nu besökta fyndställen befunno sig inom af Sv. Geol. Undersökning redan kartlagdt område. De voro därför också på ett enda undantag när förut kända, men på grund af de gjorda undersökningarnas öfvervägande praktiska syfte hade naturligtvis större uppmärksamhet ej kunnat ägnas åt stratigrafiska eller paleontologiska förhållanden. Följaktligen förelåg uti sagda hänseenden blott en och annan mera enstaka uppgift från lokalerna i fråga.

Ehuru mina undersökningar, såsom ofvan nämnts, i första hand afsågo kalktuffens flora, visade det sig snart, att flertalet skånska kalktuffer öfvervägande består af löst material

---

[1] Denna afhandling inlämnades redan den 10 december 1903 till K. Vet.-Akad., men uttogs sedermera i och för komplettering af fossillistorna, enär en del växtfrön ej hunnit bestämmas. Frånsedt nämnda komplettering är emellertid afhandlingens innehåll oförändradt, och har jag sålunda ej kunnat taga hänsyn till den litteratur, som tillkommit efter ofvan angifna datum.

[2] C. KURCK, Om kalktuffen vid Benestad, Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl. Bd. 26, Afd. II, N:r 1.

föga ägnadt för bevarandet af växtaftryck. Men i gengäld är den däri inneslutna faunan dess rikare. De ytterligare bidrag till Skånes kalktuffflora, hvilka genom nu senast gjorda fynd kunnat erhållas, inskränka sig sålunda till ett fåtal arter. Molluskfaunan däremot har lämnat rika tillfällen till iakttagelser, hvilka torde vara af intresse särskildt genom de anknytningar, som kunnat göras emellan kalktuffens flora och fauna.

Till prof. A. G. NATHORST, som med medel från sin institution bekostat dessa undersökningar, vill jag här i främsta rummet frambära min stora tacksamhet. I ej ringa förbindelse står jag vidare till docenten vid Stockholms högskola, d:r GUNNAR ANDERSSON, som utfört bestämningen af de fossila växtfröna, äfvensom till dåvarande amanuensen vid Riksmuseum, d:r HJALMAR MÖLLER, som bestämt de fossila mossorna, och till konservatorn vid Lunds Zoolog. Museum, d:r O. HOLMQVIST, som undersökt vertebratlämningarna. Slutligen får jag frambära ett varmt tack till professorerna S. BERGGREN och JOH. CHR. MOBERG i Lund, som välvilligt medgifvit mig att å deras respektive institutioner bearbeta de gjorda fynden, hvarvid äfven nödigt jämförelsematerial varit ställdt till mitt förfogande.

Att vid de här anförda arterna anföra auktorsnamn har jag ej ansett nödigt, utan får i fråga om de fanerogama växterna hänvisa till C. J. HARTMANS »Handbok i skandinavisk flora», del I, 11:te upplagan, Stockholm 1879, i fråga om mossorna till samma arbetes del II, 10:de uppl., Stockholm 1871, medan jag beträffande molluskerna följt C. A. WESTERLUNDS »Synopsis molluscorum extramarinorum Scandinaviæ» (Acta Societatis pro Fauna et Flora Fennica, XIII, N:o 7, Kuopio 1897).

Eskatorp.

Å det af statsgeologen E. ERDMANN utgifna kartbladet »Helsingborg» angifves kalktuff förekomma inom Herslöfs socken å ägorna till hemmanet Eskatorp n:r 5. I sin beskrifning af därvarande aflagringar[1] anför nämnde författare dock ej något

[1] EDWARD ERDMANN, Beskrifning till kartbladet »Helsingborg», S. G. U. Stockholm 1881, sid. 135.

rörande fossilen. Af framlidne prof. Bernh. Lundgren uppmärksamgjord på ifrågavarande lokal, besökte jag denna redan 1884. Ehuru jag då ej var i tillfälle att företaga någon mera omfattande undersökning, lyckades det mig likväl att insamla skal af åtskilliga landmollusker samt ett mindre antal stuffer med synnerligen vackra växtaftryck. Dessa senare härrörde dels af blad m. fl. lämningar af löfträd, dels af mossor, särskildt *Marchantia polymorpha*. Detta mitt fynd är förut anfördt af A. G. Nathorst,[1] som i den fossilsamling härifrån, hvilken af mig öfverlämnats till Riksmuseet, äfven anträffat en annan lefvermossa, *Fegatella conica*. Ytterligare en sådan, *Preissia commutata*, uppgifves vara funnen i samma samling af lektor H. W. Arnell.

Fyndigheten i fråga är belägen väster om Bälteberga i sydvästra sluttningen af den dalgång, genom hvilken Qvistoftaån framgår. Det område, som kalktuffen upptager, har en utsträckning af omkring 30 m. i längd med ungefär lika stor bredd och utgöres af sluttningens nedre del. Den här, liksom högre upp, öfverallt skogbevuxna marken är i allmänhet ganska sank och betäckt med ett mer eller mindre mäktigt lager af mylljord eller torf. Kalktuffen är afsatt utmed flera smärre rännilar, hvilka utgöra aflopp för högre upp befintliga källor. Den är i allmänhet af grusartad beskaffenhet och bildar ett jämförelsevis föga mäktigt, uppåt småningom utkilande lager, som längst ned å sluttningen varit helt och hållet ersatt af fast tuff. Af dylik förekommer för närvarande ej något sammanhängande lager, men att ett sådant dock en gång förefunnits, framgår emellertid såväl af de enstaka partier, hvilka på flera ställen träffats ännu anstående, som af de lösa block, hvilka kvarlämnats vid lagrets utbrytning. Enligt af jordägaren, Nils Gunnarsson, lämnad uppgift ha nämligen ej obetydliga kvantiteter af den fasta kalktuffen kommit till användning vid uppförandet af den närbelägna, 1865 fullbordade järnvägsbanken. Å den sanka marken mellan järnvägen och sluttningen återfinnes den fasta tuffen, som dock här endast förekommer i smärre block, inbäddade i partier af mera grus- eller blekeartad beskaffenhet. Denna lösare kalktuff har på senare tider användts såsom märgel, men synes ej hafva tillgodogjorts i någon större skala.

[1] A. G. Nathorst, Om några fossila mossor från våra kvartära kalktuffaflagringar, Bot. Notiser 1895, sid. 255.

I sluttningens östra del har nedanstående lagerföljd iakttagits:

1 (underst). **Sand**	. . . . . . 1.2 m.	+ mäktig.
2. **Grusartad kalktuff**	. . . . . 0.7 »	»
3. **Mylljord**	. . . . 0.5 »	»

1. *Sanden* bildas af flera, på grund af sin olika färg från hvarandra skarpt begränsade lager, i hvilka såväl djur- som växtlämningar förgäfves blifvit eftersökta. Underst är den svagt röd- eller gulaktig. Därpå följer ett 0.3 m. mäktigt skikt mörkbrun lerblandad sand, hvars färg synes härröra af inneslutna vittringsprodukter af Kågeröds sandsten, som i mäktiga lager anstår å dalgångens motsatta sida. Öfverst är sanden af grå- eller gulaktig färg.

2. *Den grusartade kalktuffen* är starkt förorenad af järnockra och innehåller rikligt såväl lämningar af inkrusterade mossor som fragmentariska aftryck af smärre grenar, blad m. fl. kvarlefvor af en trädvegetation. Längst ned i lagret äro dessutom funna smärre bitar af förkolnad ved m. m. De bestämbara växtlämningar, som här erhållits, äro följande:

Alnus glutinosa, rotved.

Angelica silvestris, 2 delfrukter.

Betula alba, förkolnad ved. Denna har ej kunnat närmare bestämmas, än att den tillhör antingen *B. odorata* eller *B. verrucosa*. Jag har därför såväl här som i det följande användt förstnämnda kollektivnamn i de fall, då på grund af materialets beskaffenhet ej kunnat afgöras, hvilkendera af dessa båda arter som varit för handen.

Betula odorata, bark.

Corylus Avellana, smärre grenar och rotved.

Hypnum falcatum, fragment af grenar med vidsittande blad.

Marchantia polymorpha, fragment af thallus.

Mnium undulatum, stamdelar med blad.

Rubus sp., 2 fruktstenar.

Sambucus nigra, 1 frö.

Stachys silvatica, 1 nöt.

Viola sp. (*Riviniana* eller *silvatica*), 12 frön.

Den i tuffen iakttagna *faunan*, som inskränker sig till ostrakoder samt land- och sötvattensmollusker, omfattar följande arter:

Bythinia tentaculata, 2 ex.
Candona candida, allm.
Carychium minimum, allm.
Cionella lubrica, »
Clausilia laminata, 6 ex.
» *sejuncta*, 2 fullst. ex. samt åtskilliga skalfragment.
Conulus fulvus, täml. allm.
Helix aculeata var. *sublævis* WESTERLUND = *H. tenuistriata* SANDBERGER, 2 ex.
» *arbustorum*, täml. allm. Samtliga exemplaren äro mycket fragmentariska och tillhöra en större, i kalktuffen vid Benestad allmän form, *calcarea* HÖGBERG, hvilken numera ej förekommer lefvande vid Eskatorp.
» *costata*, allm.
» *fruticum*, åtskilliga skalfragment.
» *hortensis*. Af denna art förekomma varieteterna 1, 2, 3, 4, 5 och 1, 0, 3, 4, 5.
» *pulchella*, några få skalfragment.
» *pygmæa*, 5 ex.
» *rotundata*, 3 ex.
» *ruderata*, 3 ex.
Hyalinia crystallina, 12 ex.
» *hammonis*, täml. allm.
» *nitida*, 6 ex.
» *petronella*, 4 ex.
Limax sp., 1 ex.
Limnæa peregra, 2 ex.
» *truncatula*, 3 ex.
Pisidium sp., 4 ex.
Planorbis spirorbis, 1 skalfragment.
Pupa alpestris, 1 ex.
» » var. *shuttleworthiana*, 3 ex.
» *angustior*, 2 ex.
» *edentula*, 2 ex.
» *muscorum* f. *unidentata*, 2 ex.
» *pusilla*, 2 ex.
» *pygmæa*, 1 ex.
Succinea pfeifferi, 8 ex.
» *putris*, 2 ex.

Valvata cristata, 1 ex.

Vitrina pellucida, 1 ex.

Äfven må anföras fyndet af ett skal af *Cardium edule*. Denna art, hvars förekomst i tuffen tydligen är tillfällig, har antagligen medförts af någon sådan hafsfågel, som företager ströftåg inåt landet.

3. I *mylljorden*, närmast tuffen, äro anträffade åtskilliga växtlämningar, samtliga härrörande af å lokalen ännu växande arter, samt talrika skal af landmollusker, däribland flera i här ofvan beskrifna lager ej iakttagna arter. De bestämbara fossilen äro följande:

Actea spicata, 5 frön.

Alnus glutinosa, rotved.

Betula alba, vedsplittror.

Corylus Avellana, rotved och nötter.

Quercus pedunculata, smärre grenar.

Rubus idæus, 2 fruktstenar.

Sambucus nigra, talrika frön.

Stachys silvatica, 1 nöt.

Viola sp. (*Riviniana* eller *silvatica*), 7 frön.

Clausilia sejuncta, 6 ex.

» sp., skalfragment.

Helix arbustorum, allm.

» *fruticum*, täml. allm.

» *hortensis*, allm. Exemplaren tillhöra bandvarieteterna 1, 2, 3, 4, 5; $\overline{1,\ 2}$, $\overline{3,\ 4,\ 5}$; och $\overline{1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5}$, hvilka samtliga fortlefva å lokalen.

» *rotundata*, allm.

» *strigella*, skalfragment.

Hyalinia alliaria, 4 ex.

Pupa muscorum f. *unidentata*, 1 ex.

» *pygmæa*, 2 ex.

Oligochæta, 2 kapslar.

Fyndet af *Sambucus nigra* är af särskildt intresse, enär denna art hittills ej påvisats fossil inom vårt land, hvarför man också velat anse, att den först under medeltiden blifvit införd, liksom ju förhållandet är med åtskilliga andra äldre medicinalväxter. Ej heller detta fynd är för frågans afgörande bevisande, enär de lager, hvari arten anträffats, ej synas innesluta några mer karakteristiska, i afseende på

bildningens ålder upplysande fossil. Och då vidare de uppträdande växt- och djurfossilen i allmänhet äro desamma som de, hvilka för närvarande lefva å lokalen, föreligger intet som helst bestämdt skäl, hvarför ej lagren i fråga och särskildt myllagret *skulle kunna* vara af ganska ungt datum.

Den fossila veden från denna såväl som från öfriga i det följande beskrifna lokaler har visserligen ej sällan varit bestämbar redan genom den vanligtvis väl bevarade barken eller genom sin färg, men de gjorda bestämningarna ha icke dess mindre i regeln kontrollerats genom anatomisk undersökning. I de fall, då veden saknat bark eller härrört af rötter och i all synnerhet då den varit förkolnad, har naturligtvis en dylik undersökning varit alldeles nödvändig. Den har alltid utförts medelst mikroskop, fastän fullt säker bestämning någon gång äfven kunnat ernås redan med tillhjälp af en vanlig lupp. Då kolen lätt söndersmulas för knifven, ha flera metoder försökts för att bibringa dem den konsistens, som erfordras för erhållande af snitt tillräckligt tunna för mikroskopisk undersökning. Af de använda metoderna har emellertid den att inbädda kolen i celluloidin lämnat det jämförelsevis bästa resultatet. Härvid hafva kolen först kokats rena med soda, hvarpå inlagrad kalk aflägsnats med saltsyra. Sedan kolen slutligen behandlats med en blandning af lika delar alkohol och eter, ha de indränkts med en celluloidinlösning, till en början ganska utspädd men småningom något tilltagande i styrka med en celluloidinhalt, som slutligen uppgått till omkring 5 %. Efter att kolen på detta sätt erhållit den stadga, att de kunnat skäras någorlunda efter behag, har åt dem gifvits en efter de önskade snittytorna noga afpassad form, hvarefter de ånyo indränkts med den sist använda lösningen. Efter någon tid upptagna därur, ha de öfvergjutits med en något starkare lösning, tills snittytorna erhållit ett tunt öfverdrag af fast celluloidin. De sålunda behandlade kolen ha därefter skurits med slädmikrotom. Af snitten ha dock endast de, hvilka härrört från kolens närmast celluloidinkrustan befintliga delar, erhållits så tunna, att de kunnat mikroskopiskt undersökas. Snitten från vedens radiala och tangentiala partier ha i regeln varit tunnare än tvärsnitten. Men äfven dessa senare ha likväl i de flesta fall varit bestämbara, fastän de merendels bildats af två eller flera cellager. För öfrigt kunna för dylik undersökning fullt användbara preparat er-

hållas, utan att mikrotom behöfver anlitas. Om nämligen den kolens snittytor betäckande celluloidinen medelst en skarp knif aflossas, medfölja alltid smärre kolsplittror, hvilka ofta redan äro tillräckligt tunna. Ej mindre bestämbara än själfva kolsplittrorna äro de aftryck, hvilka efter kolets bortskaffande tydligt framträda å celluloidinens aflossningsytor. Dessa aftryck återgifva nämligen synnerligen noggrant icke allenast sådana detaljer af cellväfnaden som kärlbottnarnas karakteristiska porer och förtjockningar, utan till och med kärlväggarnas porer, äfven då dessa, såsom t. ex. hos björken, äro så små, att ganska stark förstoring erfordras, för att de ens skola kunna tydligt urskiljas. På grund af ojämnheter hos kolens snittytor är det visserligen möjligt att å ett dylikt aftryck påträffa ett och annat parti härrörande från ett underliggande cellager, men hvarje särskild cell däremot kan i de flesta fall iakttagas lika tydligt som i det tunnaste snitt. Denna metod att åvägabringa för undersökningen lämpliga aftryck har företrädesvis begagnats i de fall, då materialet utgjorts af smärre kolpartiklar, och har ofta visat sig vara fullt användbar äfven i de fall, då vedens ursprungliga beskaffenhet genom fossilifieringen varit mer eller mindre omvandlad.

Den fasta kalktuffen längst ned å sluttningen är afsatt omkring större urbergsblock, hvilka liksom gruset, hvarå tuffen hvilar, äro nedsköljda från närliggande höjder. Såsom ERDMANN[1] påvisat, träffas icke blott dylika med kalktuffmassa fast förenade block utan också i tuffmassan inneslutna smärre stenar af lerskiffer eller kristalliniska bergarter. Äfven denna kalktuff är starkt ockrafärgad och därtill vanligen sinterartad samt ganska hård. Öfverallt i densamma förekomma talrika lämningar af såväl blad- som lefvermossor. Aftrycken af de senare äro i allmänhet särdeles väl bevarade och återgifva ofta till och med de finaste detaljer af mossornas byggnad så tydligt, att man ensamt af dem kan sluta sig till hvilka arter, som äro för handen. Sålunda är det icke allenast möjligt att urskilja de å thallus för flera arter så karakteristiska rutformiga teckningarna utan till och med de inom dem befintliga porerna. Den allmännaste af dessa lefvermossor är *Marchantia polymorpha*. Ganska ofta träffar man partier af tuffen, hvilka nästan uteslutande

[1] Anf. ställe.

bildats genom inkrustering af denna arts på hvarandra följande mattor. I dylika partier kan därför alltid iakttagas en tydlig skiktning, något som annars i denna tuff är mindre vanligt. Då mossan i fråga, frånsedt de undre delarna af thallus, ej öfvervintrar, utgöres hvart och ett af de olika skikten af den under ett. år bildade mossmattan. Enär ett och samma skikt på skilda ställen kan vara af växlande mäktighet och bergarten dessutom ofta är mycket porös, blir det likväl svårt att särskilja de olika skikten, och kan man därför ej exakt beräkna, huru många år som erfordrats för ifrågavarande tufflagers bildning. Det vill dock synas som skulle den tid, hvilken åtgått härför, varit jämförelsevis kort. De i tuffen förekommande bladmossorna äro däremot på grund af starkare sammantryckning i allmänhet mindre väl bevarade och öfver hufvud taget föga bestämbara. För öfrigt innehåller kalktuffen aftryck af rötter, stammar, grenar, blad och andra lämningar af en träd- eller buskvegetation. Särskildt träffas blad i mängd, och äro dessa ofta så hopade på hvarandra, att de enbart bilda hela täcken. Af bestämbara växtfossil ha här insamlats följande:

Alnus glutinosa, flera blad.

Corylus Avellana, åtskilliga stamdelar samt blad och nötter i mängd.

Equisetum hiemale, rhizom, stamdelar och slidor.

Fegatella conica, talrika fragment af thallus.

Hypnum falcatum, grenar med vidsittande blad.

Marchantia polymorpha, större sammanhängande mattor.

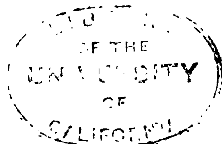
Mnium undulatum, stamdelar med blad.

Pellia sp., fragment af thallus.

Tilia europæa, flera blad.

Ulmus montana, 1 blad.

Åtskilliga af de från den grusartade kalktuffen anförda landmolluskerna äro dessutom iakttagna i den fasta tuffen. Särskildt af större *Helices* såsom *H. fruticum*, *H. hortensis* och *H. arbustorum* f. *calcarea* ha talrika exemplar anträffats. Af den sistnämnda arten ha likväl endast skalfragment erhållits. De smärre snäckorna äro i allmänhet ganska svåra att upptäcka i kalktuffen. I synnerhet är detta fallet med sådana arter som *Clausiliæ*, *Pupæ* m. fl., hvilkas skal äfven i fossilt tillstånd äro af en mörkare, från den omgifvande bergarten föga skiljaktig färg.



Beträffande tiden för afsättningen af ofvan beskrifna tufflager lämna de funna växtfossilen ej tillräcklig upplysning. Å ena sidan visar nämligen förekomsten af sådana arter som al, alm, hassel och lind, att lagret blifvit afsatt, sedan furen var invandrad, men å andra sidan skulle man möjligen däraf, att inga spår af furen själf kunnat upptäckas i tuffen, vara frestad att vidare draga den slutsats, det furuskogen då redan var försvunnen från trakten. Någon hållpunkt för ett noggrannare bestämmande af tufflagrets ålder har därför endast kunnat erhållas genom molluskfaunan. Af de uppträdande arterna äro likväl *Helix rotundata*, *H. aculeata* och *Clausilia sejuncta* de enda, som synas lämna någon ledning i detta afseende. Af dessa snäckor är *Helix rotundata*, som inom vårt land hittills endast i Skåne påvisats fossil, uteslutande anträffad i ekzonens aflagringar. Så t. ex. är förhållandet vid Benestad i därvarande på mollusker rika kalktuff. Denna omständighet öfverensstämmer särdeles väl därmed, att arten hos oss äfven för närvarande förekommer inom utbredningsområdet för ek, hvars nordgräns den dock, i likhet med åtskilliga andra för ekregionen karakteristiska mollusker, ingenstädes uppnår. Frånsedt ett par i Stockholmstrakten belägna fyndorter, synes denna art i det stora hela till och med ej gå längre mot norr än till den 59:nde breddgraden.[1] Äfven från Danmark föreligga fossila fynd af *Helix rotundata*. D:r Elberling omnämner sålunda arten från flera lokaler belägna vid Neder Knaberup och Stampemøllen i Jutland[2] samt vid Veistrup Aa på Fyen.[3] Visserligen ha inga växtlämningar anträffats i de lager, från hvilka de nämnda fynden förskrifva sig, men i betraktande af den sydliga prägel, som därvarande molluskfauna delvis företer, kan ej gärna betviflas, att eken redan fanns i de omgifvande trakterna vid den tid, då dessa lager bildades. På likartadt sätt förekommer snäckan i fråga äfven vid Øxnebjerg på Fyen, hvarest den

---

[1] C. A. Westerlund, Synopsis molluscorum extramarinorum Scandinaviæ, Acta Societatis pro Fauna et Flora Fennica, XIII, N:r 7, Kuopio 1897, pag. 43, — Sveriges, Norges och Danmarks land- och sötvatten-mollusker, bd. I, Lund 1871, sid. 163.

[2] Carl Elberling; Undersøgelser over nogle danske Kalktufdannelser, Videnskabelige Meddelelser fra den naturhist. Forening i Kjøbenhavn, 1870, sid. 237.

[3] Densamme, Om en Kalktufdannelse ved Veistrup Aa på Fyen, Videnskab. Meddel. 1875, sid. 422.

också, enligt d:r V. MADSEN,[1] är iakttagen. I »Affaldsdyngen» vid Ertebølle, där arten af d:r H. WINGE[2] uppgifves vara funnen, uppträder den däremot tillsammans med lämningar af ek. Vidare äro *Helix aculeata*, hvars nordligaste fyndställen äro belägna i närheten af Stockholm, och den, som det vill synas, ej fullt så långt i norr gående *Clausilia sejuncta*[3] utom vid Benestad, i därvarande aflagringar från ekzonen, i fossilt tillstånd för öfrigt endast kända från Berga i Närke,[4] hvarest de förekomma i lager, i hvilka karakteristiska växtfossil visserligen saknas, men som på grund af åtskilliga omständigheter med all sannolikhet tillhöra samma zon. Det synes sålunda, som förelåge goda skäl för antagandet, att tufflagret vid Eskatorp blifvit afsatt först sedan eken var invandrad. Huruvida äfven boken då var ett af våra skogsträd, torde däremot vara mera ovisst. Att några lämningar af densamma här ej kunnat påvisas i tufflagret, är naturligtvis ej något afgörande bevis för att den ej ändå skulle kunna ha lefvat på samma plats, men detta synes likväl äfven af den grund, att ej heller några särskildt för bokskogen karakteristiska mollusker anträffats, föga sannolikt. För öfrigt torde de lokala förhållandena då liksom nu varit allt annat än gynnsamma för boken. Möjligen har denna här liksom mångenstädes, där markens sanka beskaffenhet lagt hinder i vägen för dess utbredning, varit ersatt af ek eller dennas reliktflora. En dylik bildar för närvarande skogsvegetationen såväl å denna lokal som i de smärre dungar, hvilka förefinnas å de närbelägna sluttningarna på samma sida om ån. Den Bälteberga gård tillhöriga skog, som bekläder de på åns andra sida befintliga backarna, har i hufvudsak samma karaktär, ehuru eken själf här ännu är förhärskande. Af LINNÉS uppgift[5] att vid Bälteberga »ekplanteringar, stora och vidlyftiga, voro anlagda på höjderna utomkring, som här väl trifdes», vill det synas, som hade den vid hans besök befintliga skogen varit planterad. Någon skog vid nämnda egendom är ej heller utmärkt å G. BUHRMANNS 1684 upprättade

[1] V. MADSEN, Kortbladet Nyborg, Danm. geol. Undersøg. 1 Række, N:r 9, sid. 127.

[2] Affaldsdynger fra Stenalderen i Danmark, Kjøbenhavn 1900, sid. 81.

[3] C. A. WESTERLUND, Synopsis molluscorum etc., sid. 46, 78.

[4] K. KJELLMARK, Några kalktuffer från Axberg i Nerike, Geol. Fören. Förhandl., n:r 178, bd. XIX, sid. 143.

[5] Carl Linnæi skånska resa, Stockholm 1751, sid. 305.

karta öfver den dåvarande utbredningen af Skånes skogar.[1] Antagligen beror detta därpå, att den äldre skogen vid Bälteberga liksom annorstädes i denna del af provinsen blifvit sköflad under krigsoroligheterna på 1670-talet. Med ledning af s. k. krattmarker, hvilka enligt äldre kart- och ägobeskrifningar ännu på midten af 1700-talet förefunnos här och hvar i denna trakt, kan man emellertid tämligen sluta sig till utsträckningen af den här sist uthuggna skogen. Denna, för hvilken eken enligt flera sammanstämmande uppgifter varit karakteristisk, synes likväl hufvudsakligast hafva varit begränsad till ett utmed förutnämnda dalgång sig sträckande skogsbälte.

Den nuvarande floran vid Eskatorp omfattar följande arter:

Träd och buskar:

Alnus glutinosa, *Berberis vulgaris*, *Corylus Avellana*, *Cratægus monogyna*, *C. oxyacantha*, *Fraxinus excelsior*, *Lonicera Xylosteum*, *Prunus Padus*, *Rubus cæsius*, *Salix aurita*, *S. caprea*, *S. cinerea*, *Sambucus nigra*, *Sorbus Aucuparia*. *Tilia europæa*, *Ulmus montana*, *Viburnum Opulus* m. fl.

Örter:

Actea spicata, *Anemone Hepatica*, *A. nemorosa*, *Angelica silvestris*, *Athyrium Filix femina*, *Baldingera arundinacea*, *Carex flava*, *C. glauca*, *C. Oederi*, *C. riparia*, *Circæa lutetiana*, *Cirsium oleraceum*, *Convallaria majalis*, *C. verticillata*, *Crepis paludosa*, *Epilobium parviflorum*, *Eupatorium cannabinum*, *Equisetum silvaticum*, *Ficaria verna*, *Galium Aparine*, *Geranium Robertianum*, *Geum rivale*, *G. urbanum*, *Lysimachia vulgaris*, *Melandrium silvestre*, *Mentha aquatica* f. *capitata*, *Paris quadrifolia*, *Pimpinella magna*, *Poa nemoralis*, *Polystichum Filix mas*, *Pulmonaria officinalis*, *Scirpus silvaticus*, *Solanum Dulcamara*, *Spiræa Ulmaria*, *Stachys silvatica*, *Urtica dioica*, *Valeriana dioica*, *V. officinalis*, *Veronica Beccabunga* m. fl.

Mossor:

Amblystegium filicinum, *Anomodon viticulosus*, *A. attenuatus*, *Brachythecium Rutabulum*, *B. rivulare*, *B. populeum*,

[1] Kopia af ingeniörkaptenen GERHARD BUHRMANNS år 1684 upprättade och i K. Krigsarkivet befintliga karta öfver Skåne i sammandrag af IVAR DAHL, löjtnant, 1901, Historisk tidskrift 1901.

Bryum capillare, *Catharinea undulata*, *Climacium dendroides*, *Eurhynchium piliferum*, *E. prælongum*, *Fegatella conica*, *Fissidens adiantoides*, *F. taxifolius*, *Fossombronia pusilla*, *Grimmia apocarpa*, *G. Hartmanii*, *Homalia trichomanoides*, *Hypnum cupressiforme*, *H. cuspidatum*, *H. stellatum*, *Isothecium myurum*, *Madotheca platyphylla*, *Marchantia polymorpha*, *Metzgeria furcata*, *Mnium cuspidatum*, *M. hornum*, *M. punctatum*, *M. undulatum*, *Neckera complanata*, *Pellia epiphylla*, *Physcomitrium pyriforme*, *Plagiochila asplenoides*, *Plagiothecium elegans*, *P. silvaticum*, *Polytrichum juniperinum*, *Preissia commutata*, *Radula complanata*, *Thamnium alopecurum*, *Thujidium tamariscinum*, *Tortula subulata* m. fl.

Kiviks-Esperöd.

I sin beskrifning till geologiska kartbladet »Vidtsköfle» anför frih. G. DE GEER[1] åtskilliga fyndigheter för kalktuff, hvilka samtliga förekomma inom områdets sydöstra del. Ett af dessa fyndställen befinner sig inom Ö. Mellby socken å Esperöds ägor, i närheten af det s. k. Kiviksmonumentet. Det område, som kalktuffen här upptager, är beläget å ömse sidor om den bäck, hvilken lämnar drifkraft till Esperöds sågkvarn, ungefär midtemellan denna och kamrer ARESCHOUGS villa. Strax öster om detta fyndställe vidtog fordom den i naturhistoriskt afseende bekanta skogen vid Esperöd. Denna, som numera är i det närmaste uthuggen, bestod så godt som uteslutande af alm, ask, ek, lind och lönn. Den utgjorde sista återstoden af den skog, som fordom beklädde strandvallarna kusten utefter mellan Kivik och Stenshufvud. Den buskvegetation, som nu förekommer å de områden, hvarest högskogen borthuggits, synes äfven vara på god väg att snart försvinna, enär man här och hvar börjat uppodla dessa förut endast till bete använda marker. Detta är så mycket mer att beklaga, som det företrädesvis är å dylika ställen, som man träffar den säregna flora, hvilken är karakteristisk för trakten. Esperöds skog var särskildt bekant för sin rika

[1] GERARD DE GEER, Beskrifning till kartbladen »Vidtsköfle», »Karlshamn» (Skåne-delen) och »Sölvesborg» (Skåne-delen), S. G. U. Ser. Aa, n:is 105, 106 och 107, Stockholm 1889, sid. 51—52.

molluskfauna. Denna, som ofta varit föremål för omfattande undersökningar, har först närmare beskrifvits af SVEN NILSSON,[1] som här påvisat flera i vårt land ej förut iakttagna arter. Sedan den skogbärande ytan minskats, har likväl mängden af snäckor i betydlig mån aftagit, och flera märkligare arter, hvilka förut voro tämligen allmänna, kunna numera knappast återfinnas. Samma skog anföres[2] också såsom fyndställe för den hos oss mindre vanliga hasselmusen (*Myoxus Avellanarius* L.). Sedan de täta busksnåren uthuggits, har dock äfven denna art blifvit mer och mer sällsynt, och torde det vara tvifvelaktigt, huruvida den ännu fortlefver härstädes.

Kalktuffen förekommer hufvudsakligast väster om bäcken i norra delen af den till ARESCHOUGS villa hörande trädgården. De här befintliga lagren äro dock i allmänhet af ringa mäktighet, föga åtkomliga och därtill synnerligen fattiga på fossil. Någon mera omfattande undersökning af dem har därför ej utförts och kan för öfrigt ej gärna ifrågakomma, enär de lokala förhållandena ej medgifva företagandet af några betydligare gräfningar. Det område, som kalktuffen upptager öster om bäcken, är af ringa utsträckning, men mäktigheten är här något större. Af de ursprungliga aflagringarna återstår emellertid nu föga, emedan kalktuffen på senare tider användts såsom jordförbättringsmedel. Det oaktadt kan man ännu anträffa orubbade lager, ehuru undersökningen af dessa betydligt försvåras på grund af dem genomsättande talrika trädrötter. En härstädes upptagen profil visar följande lagerföljd:

1 (underst).	**Grus**	0.3 m. +	mäktigt.
2.	**Torf**	0.05 »	»
3.	**Bleke**	0.2 »	»
4.	**Grusartad kalktuff**	0.8 »	»
5.	**Mylljord**	0.3 »	»

1. *Gruset*, som utgör bildningens underlag, torde vara att hänföra till s. k. äldre strandgrus, enär lokalen är belägen inom området för de förutnämnda strandvallarna, hvilka, såsom DE GEER[3] påvisat, äro afsatta under postglacial tid.

[1] SVEN NILSSON, Historia Molluscorum terrestrium et fluviatilium Sueciæ, Lundæ 1822, sid. 3, 6, 15—16, 24—26, 32, 36—37, 51.

[2] Densamme, Skandinavisk fauna, del I, däggdjuren, 2:a uppl., Lund 1847, sid. 387.

[3] Anf. arb., sid. 49.

Närmast intill torfven är gruset starkt vittradt och ockrafärgadt.

2. *Torfven*, som utgör ett mot såväl gruset som bleket skarpt begränsadt lager, är af myllartad beskaffenhet. De här funna växtlämningarna inskränka sig till obestämbara stamfragment af mossor samt smärre bitar af förkolnad ved tillhörande

Corylus Avellana.

Dessutom innehåller torfven ostrakoder samt land- och sötvattensmollusker. De anträffade arterna äro följande:

Candona candida, 1 ex.
Carychium minimum, 2 ex.
Balea perversa, 1 ex.
Conulus fulvus, 4 ex.
Helix arbustorum f. *calcarea*, skalfragment.
» *costata*, 2 ex.
» *hortensis*, skalfragment.
» *pulchella*, 5 ex.
» *ruderata*, 9 ex.
» *strigella*, 1 ex.
Hyalinia hammonis, 6 ex.
Limnæa truncatula, 4 ex.
Pisidium fossarinum, 1 ex.
Succinea putris, 1 ex.
Vitrina pellucida, 1 ex.

3. *Bleket*, som utan tydlig gräns småningom öfvergår i den öfverliggande kalktuffen, skiljer sig i petrografiskt afseende från denna nästan endast genom mindre rikedom på inblandade tuffpartiklar och genom sin ljusare färg. I detsamma inneslutas talrika kalkkonkretioner. Dessa, hvilka till såväl storlek som form äro ganska växlande, torde hufvudsakligast vara afsatta omkring föremål af vegetabilisk natur. De senare, hvilka företrädesvis synas hafva utgjorts af finare växtdelar såsom rottrådar, stamdelar, blad m. m., äro visserligen aldrig bevarade, men man kan dock af konkretionernas form ej sällan sluta sig till dessa föremåls allmänna natur. De genom den organiska substansens upplösning bildade tomrummen lämna dessutom någon gång så pass tydliga aftryck af de växtdelar, som varit för handen, att dessa äfven till arten kunnat bestämmas. Af dylika aftryck,

hvilka i den högre upp befintliga kalktuffen äro mindre sällsynta, ha i bleket anträffats:

Corylus Avellana, flera bladfragment.
Equisetum hiemale, stamdelar.

Bleket innesluter dessutom lämningar af ostrakoder samt skal af såväl land- som sötvattensmollusker. Jämte de flesta af ofvan från torfven uppräknade arter äro följande här iakttagna:

Cionella lubrica, 8 ex.
Helix pygmæa, 1 ex.
Hyalinia nitida, 5 ex.
Limax sp., 2 ex.
Limnæa lagotis, 2 ex.
» *peregra*, 3 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 1 ex.
» *antivertigo*, 1 ex.
» *muscorum* f. *unidentata*, 1 ex.
» *substriata*, 5 ex.

4. *Kalktuffen*, som är af grusartad beskaffenhet, innehåller liksom bleket kalkkonkretioner i mängd. Dessa äro dock här i regeln större, och kan man finna dylika af ända till ett hufvuds storlek. De af kalken omslutna föremålen, hvilkas aftryck återfinnas i denna, utgöras företrädesvis af rottrådar, stamdelar, grenar samt blad. Snäckor träffas däremot sällan i konkretionerna. Bland de talrika växtaftryck, som insamlats, ha endast några få befunnit sig i sådant skick, att de till arten kunnat bestämmas. Dessa utgöras nästan uteslutande af blad. De konkretioner, i hvilka dylika förekomma, igenkännas lätt på sin ovala plattade form. De äro dessutom vanligen ganska tunna och på grund däraf mycket bräckliga, hvarför fullständiga aftryck äro ytterst sällsynta. De bestämbara växtlämningar, som erhållits, äro följande:

Corylus Avellana, förkolnad ved samt åtskilliga aftryck af blad.

Equisetum hiemale, stamdelar.
Potentilla reptans, 1 småblad.
Quercus pedunculata, förkolnad ved.
Rhamnus Frangula, 1 blad.
Spiræa Ulmaria, 1 småblad.

Succisa pratensis?, den basala delen af 1 rotblad.
Veronica hederifolia?, 1 blad.

Kalktuffen är mindre rik på mollusker än bleket. Af dylika äro landsnäckor de förhärskande. I de undre partierna finner man knappast andra arter än dem, som redan äro anförda från torfven och bleket, men i tuffens öfre del tillkomma flera för lokalen nya såsom:

Helix fruticum, 2 ex.
» *lapicida*, 1 ex.
» *rotundata*, 1 ex.
Hyalinia nitens, skalfragment.
» *petronella*, 2 ex.

5. I *mylljorden* ha, närmast intill kalktuffen, följande fossil insamlats:

Sorbus sp.?, 2 frukter.
Ulmus montana, 1 vingfrukt.
Viola (*Riviniana?*), fruktskal.

Buliminus obscurus,
Clausilia bidentata,
» *laminata*,
» *plicatula*,
Helix hispida,
Hyalinia nitidula,
Pupa edentula,
» *muscorum* m. fl. af de förut anförda arterna.

Af de i tuffen gjorda fynden framgår tydligen, att eken redan var inkommen, då detta lager afsattes. Huruvida den äfven fanns här vid den tid, då underliggande bleke och torf bildades, torde däremot ej vara fullt så säkert. Några i detta afseende upplysande växtfossil äro nämligen ej anträffade i dessa lager, men i torfven har dock kunnat påvisas en snäcka, *Balea perversa*, som, att döma såväl af de förhållanden, under hvilka den nu lefver, som af dess fossila förekomst, torde vara ganska karakteristisk för ekzonens fauna. Denna art har nämligen för närvarande hos oss ett utbredningsområde, som närmast sammanfaller med ekens, inom hvilket den likväl ej är funnen nordligare än vid Västerås (c:a 59½° n. br.).[1] Vid Benestad, det enda ställe i

[1] C. A. WESTERLUND, sist anf. arb. sid. 73.

vårt land där *Balea perversa* förut anträffats fossil, synes den också först uppträda i ekzonens aflagringar. Anmärkningsvärdt är dock, att här vid Kiviks-Esperöd inga andra mera karakteristiska mollusker anträffats i bleket eller i kalktuffen, hvilket emellertid lika väl kan bero på en tillfällighet som därpå, att de lokala förhållandena för åtskilliga arter måhända varit mindre gynnsamma. Men för öfrigt äro snäckor här, särskildt i tuffen, så pass sällsynta, att man ej på grund af de sparsamma fynden kan draga någon allmängiltig slutsats om den molluskfauna, som lefvat vid tiden för dessa lagers afsättning.

Mellby.

Omkring 1.3 km. sydväst om Kivik förekommer kalktuff å en Mellby prästgård tillhörig, intill Hjelmaröds ägor gränsande utmark. Lagren äro här afsatta utmed ett mindre vattendrag kalladt Hjärtabäck, som utmynnar i Kiviks hamn. Det område, som bildningen upptager, utgöres hufvudsakligast af de öster om bäcken befintliga sluttningarna, och är det äfvenledes där man träffar de mäktigaste aflagringarna. Då jag 1880 tillsammans med kamrer OSCAR ARESCHOUG, som gjort mig uppmärksam på ifrågavarande fyndställe, första gången besökte detta, voro lagren i det närmaste orubbade. Förhållandet torde hafva varit detsamma, när de vid rekognoseringen af »Vidtsköfle» undersöktes af DE GEER. Enligt hans uppgift[1] hade lagren då ännu en mäktighet af 2.5 m., och uppskattades deras innehåll till omkring 1,900 kub.-m. Kalktuffen, som är af grusartad beskaffenhet och stundom ersatt af bleke, har sedermera användts såsom märgel. Oaktadt ej obetydliga kvantiteter af densamma på dylikt sätt blifvit tillgodogjorda, kvarstå orubbade lager ännu här och hvar, ehuru dessa i regel äro mindre lättåtkomliga eller af ringare mäktighet.

Profil A. Strax öster om det ställe, där bäcken skäres af gångstigen emellan Kivik och Greflunda, upptogs 1880 en cirka 2 m. mäktig profil genom de · å en sluttning afsatta

[1] Anf. arb. sid. 52.

lagren. De vid detta tillfälle gjorda undersökningarna afsågo hufvudsakligast den i kalktuffen uppträdande rika mollusk-faunan. Då jag sommaren 1900 ånyo infann mig å denna lokal i afsikt att mera fullständigt studera bildningen, fanns nämnda profil ej längre kvar, men det lyckades dock att erhålla en annan, om också något mindre mäktig, i samma lager något högre upp å sluttningen. Lagerföljden var här, räknadt nedifrån:

1.	**Grus**	0.2 m.	+ mäktigt.
2.	**Grusartad kalktuff**	1.0 »	»
3.	**Bleke**	0.7 »	»
4.	**Mylljord**	0.1 »	»

1. *Gruset*, som i de öfre partierna är starkt ockra-färgadt, innehåller större och mindre, ofta mycket vittrade block.

2. *Den grusartade kalktuffen* förekommer i växlande lager med bleke och synes hufvudsakligast vara bildad af mossor. Den vid tuffgrusets slamning erhållna återstoden utgöres nämligen till stor del af inkrusterade mossor, men dessa lik-som andra här iakttagna växtaftryck befinna sig dock i alltför fragmentariskt skick för att kunna bestämmas. Kalkkonkre-tioner förekomma äfven, ehuru tämligen sparsamt. Att döma af de lämnade aftrycken torde de af dessa omslutna föremålen hufvudsakligast hafva utgjorts af rottrådar, smärre grenar och blad samt snäckor. I kalktuffen träffas flera tunna, af kolpartiklar mörkfärgade ränder. Såväl i dessa som i öfriga partier af tuffen hafva åtskilliga bitar af förkolnad ved in-samlats. Dessa senare ha visat sig härröra af

Corylus Avellana och
Quercus pedunculata.

Af djurlämningar innesluter kalktuffen ett stort antal. I synnerhet finner man, såsom De Geer påvisat, talrika grod-ben, till arten i allmänhet föga bestämbara, samt skal af mollusker, särskildt landsnäckor, därjämte äfven ostrakoder. Nedanstående arter äro här iakttagna:

Bufo vulgaris, diverse ben, särskildt af extremiteter.
Lacerta sp., underkäk med vidsittande tänder.
Lepus?, fragment af ett extremitetben.
Meles taxus, 1 refben och 1 skenben.

Rana, ben i mängd, däribland käkben med tänder, vertebrer samt mer eller mindre fragmentariska extremitetben. Flera af dessa senare, såsom höftben m. m., hafva kunnat hänföras till *R. temporaria*.

Buliminus obscurus, 1 ex.
Candona sp., 1 ex.
Carychium minimum, 14 ex.
Cionella lubrica, 18 ex.
Clausilia bidentata, 2 ex.
» *laminata*, 5 ex.
» *ventricosa*, 2 ex.
Conulus fulvus, 4 ex.
Helix aculeata var. *sublævis*, 3 ex.
» *arbustorum* f. *calcarea*, skalfragment.
» *bidens*, 2 ex.[1]
» *costata*, 20 ex.
» *fruticum*, 1 ex.
» *hortensis*, 10 ex.
» *pulchella*, skalfragment.
» *rotundata*, 2 ex.
» *ruderata*, 4 ex.
» *strigella*, 2 ex.
Hyalinia crystallina, 10 ex.
» *hammonis*, 23 ex.
» *nitens*, 4 ex.
» *nitida*, 5 ex.
» *petronella*, 1 ex.
Limnæa truncatula, 10 ex.
Pisidium sp., 1 ex.
Pupa edentula, 2 ex.
» *muscorum* f. *unidentata*, 1 ex.
» *pusilla*, 1 ex.

---

[1] Detta fynd har af mig förut omnämnts å sid. 72 i beskrifningen af Benestads kalktuff, men genom förbiseende angafs då fyndorten vara Hjelmaröd, hvilken felaktiga uppgift härmed rättas. Jag begagnar här tillfället att äfven rätta några andra i samma uppsats förekommande tryckfel. Bland de å sid. 29 uppräknade molluskarterna är sålunda *Helix fruticum* uteglömd, något som af det följande också tydligen framgår. Vidare har i början af rad 25 å sid. 52 felaktigt användts beteckningen *E* i stället för *6* för att angifva ifrågavarande lagers plats i lagerserien. Slutligen förekommer å sid. 75, i den till öfversikten af faunan och floran å sid. 75—79 hänvisande noten, den felaktigheten, att för angifvandet af de olika arternas mera sparsamma eller sällsynta förekomst användts beteckningarna *b* och *c* i stället för de i öfversikten begagnade förkortningarna *sp.* och *s*.

Succinea pfeifferi, 2 ex.

3. *Bleket*, hvari kalktuffen högre upp öfvergår, är föga skarpt begränsadt mot denna och mindre väl skiktadt. Kalkkonkretioner, växlande i storlek från en ärt till en valnöt, förekomma här i mängd. De större af dem ha företrädesvis cylindrisk eller utdraget elliptisk form, under det att de minsta äro mera sfäriska. Bland de inneslutna växtaftrycken träffas i synnerhet talrika bladfragment. Några tydliga spår af frön äro ej funna, men åtskilliga aftryck i de minsta konkretionerna tordé ganska säkert härröra af sådana. De bestämbara växtlämningar, som insamlats i detta lager, äro dock ganska få och inskränka sig till:

Corylus Avellana, bladfragment och förkolnad ved.
Equisetum hiemale, stamdelar.
Salix (*caprea?*), bladfragment.

Af mollusker äro nedanstående arter anträffade i bleket:

Buliminus obscurus, 2 ex.
Carychium minimum, allm.
Cionella lubrica, 14 ex.
Clausilia bidentata, 2 ex.
» *biplicata*, 1 fragmentariskt exemplar. Enligt d:r C. A. WESTERLUND, som godhetsfullt undersökt detta, föreligger här »en af de outbildade individuella former af arten, som ännu ofta förekomma och hos hvilka gomvecken antingen stannat i växten eller blifvit monströst anlagda».
» *laminata*, 10 ex.
» *plicatula*, 2 ex.
» *ventricosa*, 4 fullständiga exemplar samt talrika skalfragment. De största exemplaren ha en längd af 17—18 mm. med en diameter af $4^1/_4$—$4^1/_2$ mm.
Conulus fulvus, 6 ex.
Helix aculeata, 18 ex.
» *arbustorum* f. *calcarea*, 3 ex.
» *bidens*, 2 ex.
» *costata*, allm.
» *fruticum*, 14 ex. Det största af dessa mäter 18 mm. i diameter och 14 mm. i höjd.
» *hortensis*, allm.

Helix incarnata, 10 ex. Samtliga dessa tillhöra en något större form än den i samma trakter nu lefvande. De största ha nämligen en diameter af 14—14 1/4 mm. med en höjd af 10—10 1/2 mm. I likhet med *Clausilia biplicata* och den i det följande anförda *Hyalinia nitidula* kan denna art räknas som ny för vår kalktuff-fauna. Visserligen äro de samtliga förut af mig omnämnda från Benestad, men förekommo där under sådana omständigheter, att man ej kunde vara fullt säker på att omgifvande kalktuff befann sig i orubbadt läge.

» *lapicida*, 2 ex.

» *nemoralis*, 1 ex. af varieteten 1, 0, 3, 4, 5. Diam. 22 mm., höjd 17 mm.

» *pulchella*, 12 ex.

» *pygmæa*, 15 ex.

» *rotundata*, 2 ex.

» *ruderata*, 1 ex.

» *strigella*, 12 ex. De största skalen ha en diameter af 16 1/4 mm. med en höjd af 12 1/2 mm. och äro sålunda ej obetydligt större än de, som tillhöra den nu lefvande formen.

Hyalinia crystallina, 20 ex.

» *hammonis*, allm.

Hyalinia nitida, 5 ex.

» *nitidula*, 2 ex.

» *petronella*, 2 ex.

Limnæa truncatula, 3 ex.

Pisidium sp. 1 ex.

Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 3 ex.

» *edentula*, 2 ex.

» *muscorum*, 7 ex., samtliga tillhörande f. *unidentata* WESTERLUND. Den typiska, otandade formen saknas däremot i såväl detta som öfriga lager å lokalen.

» *pusilla*, 3 ex.

» *substriata*, 1 ex.

Succinea oblonga, 1 ex.

» *pfeifferi*, 1 ex.

» *putris*, 5 ex.

4. I *mylljorden*, som är uppblandad med bleke, har jag endast funnit ett mindre antal, i de flesta fall recenta frön af samma arter, som fortfarande växa å sluttningarna. Af mollusker ha likaså blott erhållits några få af de från underliggande lager anförda arterna.

Såsom ofvan anförts har å denna lokal *Quercus pedunculata* anträffats i den grusartade kalktuffen. Äfven om man icke haft att tillgå dessa direkta spår af ek, skulle man ensamt af den i samma tufflager uppträdande molluskfaunan kunnat sluta sig till, att eken redan var ett af de skogbildande elementen vid den tid, då detta lager afsattes. Detta synes framgå redan af förekomsten af *Helix rotundata* och bestyrkes ytterligare af åtskilliga af de andra tillhopa med denna anträffade arterna, såsom *Buliminus obscurus*, *Clausilia ventricosa*, *Helix aculeata*, *H. bidens* m. fl., hvilka, efter hvad fossila fynd såväl från Skåne som från Västergötland och Närke angifva, först iakttagits i ekzonen samt dessutom alla också fortlefva inom den nuvarande ekregionen. *H. bidens*, som bland nyssnämnda snäckor är den som når längst i norr, har nämligen hittills ej påvisats ofvan c. $60^1/_3°$ n. br. (Forsmark i Uppland).[1] Vanskligare torde däremot vara att närmare bestämma tiden, då det ofvanpå kalktuffen följande blekelagret blifvit afsatt, äfven om molluskfaunans mera sydliga karaktär synes gifva vid handen, att detta tillkommit relativt ganska sent. Ur denna synpunkt anmärkningsvärda äro särskildt fynden af *Clausilia biplicata* och *Helix incarnata*. Då dessa snäckor endast anträffats i landets sydligaste delar, hvarest boken nu är till finnandes, kan det visserligen synas som skulle de infunnit sig samtidigt med denna, men å andra sidan föreligger äfven den möjligheten, att dessa arter hitkommit redan under det varmare skede, som enligt hvad man kunnat påvisa förekommit under Litorinatiden.

En annan profil B upptogs samtidigt längre ned å samma sluttning, närmare bäcken. De här befintliga lagren, hvilka under vanliga förhållanden äro starkt vattenförande och på grund däraf föga åtkomliga, voro vid detta tillfälle så pass

[1] C. A. WESTERLUND, anf. arb. sid. 47.

uttorkade, att till och med bildningens underlag kunde närmare undersökas. Lagerföljden befanns här vara följande, räknadt underifrån:

1.	**Sand**	0.2 m. +	mäktig.
2.	**Torf**	0.3 »	»
3.	**Bleke**	1.0 »	»
4.	**Torf**	0.3 »	»

1. *Sandens* öfre partier innesluta flera tunna ränder af förmultnad mosstorf. De här anträffade fossilen utgöras af:

Hippuris vulgaris, 1 nöt.

Hypnum giganteum, enstaka lösa blad.

Menyanthes trifoliata, talrika frön.

Potamogeton (*pusillus?*), 2 fruktstenar.

Limnæa truncatula, 1 ex.

Pisidium pulchellum, 1 ex.

Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 1 ex.

» *genesii*, 2 ex. Hos denna form är dentationen mycket otydlig, ehuru spår af densamma synas under luppen.

2. *Undre torfven*, som bildar ett hårdt sammanpressadt, vatten ej genomsläppande lager, synes hufvudsakligast vara sammansatt af mossor. Ehuru dessa i regel äro starkt förmultnade, kan man likväl i en och annan mellanliggande rand påträffa dylika så väl bibehållna, att de till arten kunna bestämmas. Längst ned torde torfven, att döma af de i massor inneslutna fröna af *Menyanthes trifoliata*, till någon del vara bildad af denna art. Såväl här som högre upp i lagret äro dessutom funna frön af åtskilliga andra örter samt talrika lämningar af en träd- eller buskvegetation. De bestämbara fossil, som erhållits, äro följande:

Alnus glutinosa, stamdelar.

Betula alba, smärre grenar samt rotved.

Carex sp., 2 nötter.

Comarum palustre, 1 nöt.

Hippuris vulgaris, 10 nötter.

Hypnum giganteum, stamdelar med vidsittande blad samt lösa blad i mängd.

Juniperus communis, vedsplittror.

Menyanthes trifoliata, talrika frön.

Potamogeton (*pusillus?*), 3 fruktstenar.
Potentilla cfr *erecta*, 1 nöt.
Rubus idæus, 1 fruktsten.
Rumex acetosella, 1 nöt.
Salix sp., vedsplittror och rotved.
Stachys silvatica, nötter.

Conulus fulvus, 2 ex.
Helix fruticum, skalfragment.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 2 ex.
Succinea putris, 3 ex.

3. *Bleket* är öfverallt rikt på konkretioner. I de *undre partierna* växellagrar det med förmultnad mosstorf i tunna ränder. Här anträffade växtfossil inskränka sig till fragmentariska, föga bestämbara bladaftryck samt

Betula alba, smärre grenar.
Salix sp., rotved.

Jämte skal af ostrakoder innesluta dessa delar af bleket såväl samtliga från sanden och undre torfven anförda mollusker som ett större antal andra. Faunan i sin helhet omfattar nedanstående arter:

Candona candida, täml. allm.
» sp., 1 ex.
Carychium minimum, allm.
Cionella lubrica, täml. allm.
Clausilia bidentata, 3 ex.
» *laminata*, 22 ex.
» *plicatula*, 2 ex.
» *ventricosa*, 5 fullständiga exemplar, jämte talrika skalfragment.
Conulus fulvus, 30 ex.
Helix aculeata, var. *sublævis*, 41 ex.
» *arbustorum* f. *calcarea*, täml. allm. De största exemplar, som erhållits, ha en diameter af 24 mm. med en höjd af 23 mm.
» *costata*, allm.
» *fruticum*, 23 ex.
Helix hortensis, täml. allm. De skal, å hvilka banden äro bevarade, tillhöra varieteterna 1, 2, 3, 4, 5 och 0, 0, 3, 4, 5.

Helix nemoralis, 7 ex.
» *pulchella*, 15 ex.
» *pygmæa*, 23 ex.
» *rotundata*, 26 ex.
» *ruderata*, 20 ex.
» *strigella*, 6 ex.
Hyalinia crystallina, 44 ex.
» *hammonis*, allm.
» *nitens*, 5 ex.
» *nitida*, 4 ex.
» *petronella*, 4 ex.
Limax tenellus, 1 ex.
» sp., 4 ex.
Limnæa peregrea, 2 ex.
» *truncatula*, 40 ex.
Pisidium fossarinum, 17 ex.
Planorbis contortus, 6 ex.
» *spirorbis*, 10 ex.
Pupa alpestris, 1 ex.
» » var. *shuttleworthiana*, 4 ex.
» » » f. *mitis*, 1 ex.
» *antivertigo*, 3 ex.
» *columella*, 1 ex.
» *edentula*, 4 ex.
» *muscorum* f. *unidentata*, 2 ex.
» *pusilla*, 10 ex.
» *substriata*, 2 ex.
» » f. *5-dentata* (2 : 1 . 2 .), 3 ex.
Succinea oblonga, 1 ex.
» *pfeifferi*, 4 ex.
» *putris*, 20 ex.
Valvata cristata, allm.
Vitrina pellucida, 3 ex.

De *öfre partierna* bildas af ockrafärgadt och ljusare bleke i växlande tunna lager. De äro fattiga på växtfossil, men innehålla ostrakoder och mollusker i mängd. Jämte de flesta af de i blekets undre delar anträffade arterna äro här funna:

Ancylus fluviatilis, 2 ex. Denna för provinsens kalktuff-fauna nya art fortlefver ännu såväl i den bäck, som genomflyter lokalen, som i åtskilliga andra vattendrag i trakten.

Helix bidens, 1 ex.
Hyalinia nitens, 5 ex.
» *nitidula*, 3 ex.

4. *Öfre torfven*, som är starkt förmultnad, innesluter åtskilliga af de förut uppräknade landsnäckorna. Af de här insamlade i allmänhet mindre väl bevarade växtfossilen ha endast följande varit bestämbara:

Alnus glutinosa, 1 frukt.
Carex, 2 sp., nötter.

Enär karakteristiska växtlämningar ej anträffats vare sig i den undre torfven eller i bleket, har det varit nödvändigt att basera bestämningen af bildningens ålder uteslutande på molluskfaunan. Frånsedt en och annan föga anmärkningsvärd i bleket iakttagen art, äro nämligen öfriga här funna mollusker desamma, som redan anförts från den grusartade kalktuffen i *profil A*. Då man vidare tager hänsyn till, att de respektive lagren kunna följas från den ena profilen till den andra, kan ej gärna betviflas, att här ifrågavarande bleke också tillhör ekzonens aflagringar. En annan sak blir, huruvida den på bleket följande (öfre) torfven motsvarar bleket å *profil A*, något som dock i saknad af mera karakteristiska fossil för närvarande ej kan afgöras.

Öfverallt i trakten omkring denna lokal är den egentliga skogen sedan längre tid tillbaka uthuggen. Att döma af de kvarlefvor, hvilka ännu äro att träffa, synes den hufvudsakligast hafva utgjorts af bok eller, där de lokala förhållandena för denna varit mindre gynnsamma, af al, björk m. fl. trädslag. För öfrigt är den vegetation, som för närvarande bekläder dessa uthuggna skogsmarker, synnerligen fattig och enformig. Endast utmed ett och annat bäckdrag erbjuder den någon nämnvärd omväxling.

Efter hand som skogen borthuggits, har emellertid så småningom äfven den förut för trakten karakteristiska molluskfaunan försvunnit. I den närbelägna skogen vid Kiviks-Esperöd, hvilken, såsom förut nämnts, först i senare tid sköflats, synes faunan i fråga längst hafva bibehållit sig. Med undantag af de i Skåne numera ej lefvande *Pupa columella* och *P. genesii*, ha nämligen i denna skog anträffats samtliga de landsnäckor, som kunnat påvisas i ofvan beskrifna kalktuff eller bleke från Mellby.

Den nu lefvande floran å kalktufflokalen vid Mellby omfattar följande arter:

Träd och buskar:

Alnus glutinosa, *Betula verrucosa*, *Carpinus Betulus*, *Cratægus monogyna*, *Juniperus communis*, *Ribes alpinum*, *Prunus spinosa*, *Rubus idæus*.

Örter:

Achillea millefolium, *Agrimonia Eupatoria*, *Aira cæspitosa*, *Alchemilla vulgaris*, *Athyrium Filix femina*, *Briza media*, *Campanula rotundifolia*, *Cardamine amara*, *Carum Carvi*, *Chrysanthemum Leucanthemum*, *Cirsium acaule*, *C. arvense*, *C. lanceolatum*, *Epilobium parviflorum*, *Eriophorum* sp., *Euphrasia gracilis*, *Festuca rubra*, *Fragaria vesca*, *Geranium Robertianum*, *Geum rivale*, *Glyceria fluitans*, *Juncus articulatus*, *J. compressus*, *J. effusus*, *Leontodon autumnalis*, *Linum catharticum*, *Lotus corniculatus*, *Majanthemum bifolium*, *Mentha aquatica*, *Menyanthes trifoliata*, *Myosotis palustris*, *Myrtillus nigra*, *Oxalis Acetosella*, *Parnassia palustris*, *Peucedanum palustre*, *Phegopterus polypodioides*, *Pimpinella Saxifraga*, *Pinguicula vulgaris*, *Plantago lanceolata*, *P. media*, *Polystichum Filix mas*, *Potentilla Anserina*, *P. erecta*, *P. reptans*, *Prunella vulgaris*, *Ranunculus flammula*, *R. repens*, *Sagina nodosa*, *Sium angustifolium*, *Spiræa Ulmaria*, *Trifolium procumbens*, *T. repens*, *Triglochin palustre*, *Tussilago Farfara*, *Typha latifolia*, *Valeriana dioica*, *Veronica Beccabunga* m. fl.

Mossor:

Amblystegium filicinum, *Brachythecium rivulare*, *Climacium dendroides*, *Fegatella conica*, *Gymnocybe palustris*, *Hypnum commutatum*, *H. cupressiforme*, *H. cuspidatum*, *H. falcatum*, *Leucobryum glaucum*, *Marchantia polymorpha*, *Mnium cuspidatum*, *M. hornum*, *M. punctatum*, *M. undulatum*, *Pellia epiphylla*, *Philonotis calcarea*, *P. fontana* m. fl.

Mellby n:r 23.

Följer man Hjärtabäck omkring $^1/_2$ km. längre i väster till det ställe, hvarest den upprinner, träffas en annan hittills ej omnämnd kalkfyndighet. Denna är belägen vid pass 75 m. norr om hemmanet Mellby n:r 23, å ägorna till detta. Den af torf öfverlagrade kalktuffen är afsatt i en mindre sänka strax nedanför den sluttning, där källorna befinna sig. Lagren, som äro af ringa utsträckning, ha sin största mäktighet längst i väster, hvarest nedanstående lagerföljd kan iakttagas:

1 (underst).	**Sand**	0.2 m. + mäktig.
2.	**Torf**	0.2 » »
3.	**Grusartad kalktuff**	0.8 » »
4.	**Torf**	1.0 » »

1. *Sand.* I denna, som är fattig på såväl djur- som växtlämningar, ha endast anträffats några få skal af:

Hyalinia hammonis, 1 ex.
Limnæa truncatula, 2 ex.
Pisidium pulchellum, 2 ex.

2. *Torf*, inneslutande talrika i allmänhet starkt förmultnade lämningar af en träd- eller buskvegetation, särskildt rötter, af hvilka merendels endast barken är i behåll, dessutom obestämbara fragment af mossor samt skal af ostrakoder och mollusker. De bestämbara fossil, som här erhållits, äro

Alnus glutinosa, vedsplittror.
Betula alba, bark.
Salix (*aurita?*), rotved.

Candona candida, 2 ex.
Carychium minimum, 4 ex.
Cionella lubrica, 2 ex.
Conulus fulvus, 1 ex.
Helix costata, 4 ex.
» *pulchella*, 4 ex.
» *pygmæa*, 2 ex.
» *ruderata*, 3 ex.

Hyalinia nitida, skalfragment, 2 ex.
Limnæa truncatula, 1 ex.
Pisidium fossarinum, 3 ex.
» *pulchellum*, 1 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 2 ex.
Succinea pfeifferi, talrika skalfragment.

3. *Grusartad kalktuff.* Denna är starkt uppblandad med bleke, hvari den på sina ställen också öfvergår. Frånsedt de i senare tid invuxna trädrötter, af hvilka detta lager öfverallt genomsättes, äro växtlämningar tämligen sällsynta, och de få, som erhållits, inskränka sig hufvudsakligast till fragmentariska, föga bestämbara aftryck af stamdelar, blad m. m. Däremot innehåller tuffen talrika skal af ostrakoder, diverse insektägg samt mollusker, bland de senare särskildt landsnäckor i oerhörd mängd. De insamlade fossilen äro följande:

Betula alba, stamdelar, bark och vedsplittror.
Salix sp., rotved.
Stachys silvatica, 2 nötter.

Aplexa hypnorum, 25 ex.
Candona candida, allm.
» sp., 5 ex.
Carychium minimum, allm.
Cionella lubrica, allm.
Clausilia bidentata, 2 ex.
Clausilia laminata, 5 ex.
» *ventricosa*, allm.
Conulus fulvus, allm.
Helix aculeata var. *sublævis*, 46 ex.
» *arbustorum* var. *calcarea*, allm. Af denna förekommer jämte den å föregående lokal iakttagna formen en annan större, något mindre konisk, af hvilka exemplar erhållits med en diameter af ända till 25 mm. och en höjd af 20 mm.
» *costata*, allm.
» *fruticum*, täml. allm.
» *hortensis*. Jämte den fembandade varieteten, som är synnerligen allmän, ha åtskilliga exemplar anträffats af var. 0, 2, 3, 4, 5.
» *nemoralis*, 8 ex. Å dessa visa de båda första banden en tydlig benägenhet att försvinna.

Helix pulchella, allm.
» *pygmæa*, täml. allm.
» *rotundata*, 2 ex.
» *ruderata*, 10 ex.
» *strigella*, 8 ex.
Hyalinia crystallina, 50 ex.
» *hammonis*, allm.
» *nitens*, allm. De största exemplaren ha en diameter af 10 mm. och en höjd af 5 mm.
» *nitida*, allm.
» *petronella*, 5 ex.
» *pura*, 2 ex.
Limax sp., 12 ex.
Limnæa truncatula, allm.
Pisidium fossarinum, allm.
Planorbus spirorbis, täml. allm.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 2 ex.
» *edentula*, 27 ex.
» *pusilla*, 15 ex.
» *substriata*, 25 ex.
» » f. *4-dentala* (0—2—2), 1 ex.
Succinea pfeifferi, täml. allm.
» *putris*, allm. Skalets längd 17 mm. br. 9 mm. Mynningens längd 11 1/2 mm. br. 7 mm.
Valvata cristata, allm.
Vitrina pellucida, 3 ex.

4. *Torf.* Äfven denna, hvars öfre partier likvisst i senare tid blifvit bortförda, är tätt genomsatt af trädrötter, af hvilka dock de flesta invuxit senare. Lämningar af den trädvegetation, som här förefunnits vid den tid, då detta lager bildades, förekomma däremot mera sparsamt. Af dylika ha endast erhållits:

Alnus glutinosa, stamdelar, rötter och frukter,
Betula odorata, stamdelar, grenar och bark.
Corylus Avellana, rotved och nötter. De senare tillhöra hufvudsakligast de af GUNNAR ANDERSSON uppställda formerna *ovata* och *oblonga*. Äfven af f. *silvestris* äro funna ett par exemplar.
Montia fontana, 2 frön.
Ranunculus repens, 2 nötter.

Rubus idæus, 2 fruktstenar.
Stachys silvatica?, 4 nötter.

Jämte de flesta af de i kalktuffen iakttagna mollusk-arterna har jag i torfven anträffat ett metakarpalben af hjort, och äro enligt af jordägaren, MÅRTEN NILSSON, lämnad uppgift dessutom här funna åtskilliga andra benlämningar, hvilka likväl ej blifvit tillvaratagna.

Liksom å föregående fyndort kan äfven här, i brist på mera karakteristiska växtfossil, tiden, då kalktuffen först började afsättas, ej angifvas närmare, än att eken redan var invandrad. Att så var förhållandet, framgår tydligen af flera redan i tufflagrets understa delar iakttagna molluskarter, såsom *Helix aculeata*, *H. rotundata*, *Clausilia ventricosa* m. fl., hvilka, såsom förut påvisats, alla synas hafva inkommit med eken.

Att döma af molluskfaunans allmänna karaktär, synes sålunda detta tufflager vara af samma ålder som de undre tuff- eller blekeaflagringarna å närmast förut beskrifna fyndort, om också en ganska betydlig olikhet gör sig gällande i afseende på land- och sötvattensmolluskernas fördelning å de båda lokalerna. Enär såväl faunan som floran ej förete nämnvärda skiljaktigheter inom tuffen och den öfverlagrande torfven, är någon närmare bestämning af den senare bildningens ålder i förhållande till tuffens för närvarande ej möjlig.

Sigridslund.

Omkring 0.3 km. norr om Sigridslund i Hvitaby socken förekommer kalktuff i den mot Krubbemölla gående dalgången. Lagren äro afsatta dels omedelbart omkring en i den östra sluttningen befintlig, numera föga gifvande källa, dels utmed den i dalens botten framflytande bäcken, som längre fram förenar sig med Greflunda kvarnbäck. Nedanför nämnda sammanflöde kallas vattendraget Hvitaby bäck. Af de betydliga tufflager, som här förefunnits och hvilka enligt DE GEER[1] ursprungligen haft en mäktighet af åtminstone 2 m., återstår numera föga. Sedan ett par tiotal af år har

[1] Anf. arb., sid. 51.

nämligen kalktuffen här tillgodogjorts såsom märgel och i betydliga kvantiteter afyttrats i den omgifvande trakten, hvars kalkfattiga jordmån den kommit synnerligen väl till gagn. Å det ställe, där dessa lager varit afsatta, finnes därför nu en större sänka, hvars midtparti bildas af en kärrhåla. Att döma af den yta, som denna sänka upptager, synas lagren haft en utsträckning af omkring 100 m. i längd och 30—40 m. i bredd.

Bildningens underlag utgöres öfverallt af sand. Ofvanpå denna vidtager vanligen mer eller mindre starkt förmultnad mosstorf öfverlagrad af bleke, hvarpå följer grusartad kalktuff. Öfverst, under en föga mäktig betäckning af torf, förekommer fast kalktuff, som likväl aldrig haft någon större utbredning, utan så godt som uteslutande varit inskränkt till de i söder och sydost belägna sluttningarna. För att åtkomma den grusartade kalktuffen och bleket har man sålunda på dessa ställen först fått utbryta det för afsedda ändamålet mindre tjänliga fasta lagret. Lämningarna af detta finnas därför nu anhopade på bottnen af sänkan, hvarest de blifvit nedvräkta efter hand som den lösa massan upptagits. Vid sedermera företagen planering af marken ha emellertid dessa lämningar, bland hvilka talrika större block befinna sig, åter blifvit dolda af påfördt afrymningsmaterial. Ännu i orubbadt skick befintliga lager af den fasta tuffen har jag ej iakttagit på mer än ett enda ställe, detta beläget inom lokalens sydöstra del. Lagerföljden här, *Profil A*, var följande:

1 (underst).	**Sand**	0.1 m.	+ mäktig.
2.	**Grusartad kalktuff**	0.7 »	»
3.	**Fast kalktuff**	0.2 »	»
4.	**Torf**	0.4 »	»

1. I *sanden* ha endast anträffats några få skal af *Pupa alpestris* var. *shuttleworthiana* f. *mitis*.

2. *Den grusartade kalktuffen*, som synes nästan uteslutande vara bildad af inkrusterade, i allmänhet föga bestämbara mossfragment, innesluter åtskilliga landsnäckor såsom:
Carychium minimum, 1 ex.
Cionella lubrica, 10 ex.
Conulus fulvus, 18 ex.
Helix pulchella, allm.

Helix pygmæa, 3 ex.
» *ruderata*, 2 ex.
Hyalinia crystallina, 2 ex.
» *hammonis*, täml. allm.
» *petronella*, 4 ex.
Limax sp., 1 ex.
Limnæa truncatula, 5 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 1 ex.
» » » f. *mitis* (0—0—0), allm.,
(1—0—0), allm.
» *columella*, 3 ex.
» *muscorum*, 10 ex.
» *substriata*, 1 ex.
» » f. *5-dentata* (2—1—2), 1 ex.
Succinea putris, 10 ex.
Valvata cristata, 1 ex.
Vitrina pellucida, 2 ex.

3. *Den fasta kalktuffen* är till färgen hvit eller svagt gulaktig samt vanligen sinterartad och ganska hård. Dess mäktighet är visserligen här ringa, men af de förutnämnda lösa blocken framgår likväl, att den på sina ställen uppgått till åtminstone 0.45 m. Tuffen, som hufvudsakligast är bildad af mossor, hvilka vuxit å stället och efter hand inkrusterats, innehåller dessutom talrika aftryck af grenar, blad m. fl. lämningar af en träd- eller buskvegetation. De bestämbara växtfossil, som erhållits dels här, dels i lösa block från samma lager, äro:

Betula alba, 1 fragmentariskt blad.
Carex sp., 1 frögömme.
Equisetum hiemale, talrika stamdelar, rhizom och slidor.
Hypnum commutatum, bildande större sammanhängande partier.
» *falcatum*, stamdelar med grenar och blad.
Mnium punctatum, stamdelar med vidsittande blad samt enstaka lösa blad.
» *undulatum*, stamdelar med blad.
Pinus silvestris, talrika barr samt bark.
Salix aurita, blad i mängd och stipler.
» *caprea*, enstaka blad.
» *cinerea?*, » » .

Att endast ett fåtal snäckor anträffats i den fasta tuffen, beror mindre på att dylika här äro sällsynta, än därpå, att de i allmänhet äro mera svåråtkomliga, i synnerhet som det vanliga sättet för deras erhållande, det nämligen att sönderkrossa tuffen, på grund af dennas hårdhet och ringa porositet ej kan användas utan att skalen gå förlorade. De iakttagna arterna inskränka sig därför till:

Conulus fulvus,
Helix fruticum,
» *hortensis*,
Hyalinia hammonis,
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana* f. *mitis*.
» *muscorum*,
Succinea putris.

4. *Torfven* synes här varit orubbad, hvilket i allmänhet endast är förhållandet å sådana ställen, där de underliggande kalklagren befunnits vara af ringare mäktighet och därför kvarlämnats. De här insamlade fossilen äro följande:

Alnus glutinosa, 3 frukter.
Batrachium sp., 2 nötter.
Carex sp., 3 frögömmen.
Chenopodium (eller *Atriplex*) sp., 1 frö.
Eleocharis palustris, 2 nötter.
Myosotis sp., 1 nöt.
Ranunculus (*flammula?*), 1 nöt.
Rubus idæus, 2 fruktstenar.
Viola sp., 2 frön.

Clausilia laminata, 3 ex.
» *bidentata*, 1 ex.
Dendrocœlum lacteum?, 1 ex.
Helix arbustorum, 3 ex.
» *bidens*, 1 ex.
» *costata*, 5 ex.
» *fruticum*, 5 ex.
» *hortensis*, var. 1, 2, 3, 4, 5, allm.
» » var. $\overline{1}$, $\overline{2, 3}$, $\overline{4, 5}$, 1 ex.
» *rotundata*, 3 ex.
» *strigella*, 2 ex.
Hyalinia nitida, 2 ex.

Pupa antivertigo, 2 ex. jämte de flesta af de i kalktuffen påvisade snäckorna samt åtskilliga insektlämningar.

I lokalens nordligaste del nära intill den sluttning, af hvilken sänkan begränsas i öster, har en annan genomskärning, *Profil B*, upptagits, hvarvid följande lager blottats:

1 (underst). *Sand*, innehållande talrika i allmänhet föga bestämbara mossfragment samt senare invuxna trädrötter jämte skal af mollusker m. fl. djurlämningar. Följande arter äro här funna:

Alnus glutinosa, rotved.
Camptothecium nitens, enstaka grenar och blad.
Pinus silvestris, rotved.

Hyalinia hammonis, skalfragment.
Limnæa truncatula, 1 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana* f. *mitis*, 3 ex.

2. *Mosstorf*, 0.2 m. mäktig. Denna är närmast sanden föga förmultnad och här, liksom öfverallt å lokalen där lagret varit åtkomligt, hufvudsakligast bildad af

Camptothecium nitens.

Dessutom innesluter den äfven andra växtlämningar i mängd, under det att mollusker äro tämligen sällsynta. Nedanstående fossil ha här erhållits:

Alnus glutinosa, rotved.
Betula alba, smärre grenar.
Carex sp., 3 frögömmen.
Pinus silvestris, rotved.
Ranunculus (*reptans?*), 1 nöt.
Salix (*aurita?*), rotved och smärre grenar.

Helix pulchella, 2 ex.
» *ruderata*, 1 ex.
Hyalinia hammonis, 3 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana* f. *mitis*, 2 ex.
» *muscorum*, 1 ex.

3. *Bleke*, 0.2 m. mäktigt, växellagrande med förmultnad mosstorf. I detta ha följande mollusker insamlats:

Cionella lubrica, allm.
Conulus fulvus, » .
Helix fruticum, 1 skalfragment.

Helix pulchella, allm.
Hyalinia hammonis, allm.
» *petronella*, 4 ex.
Limnæa truncatula, 5 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana* f. *mitis*, allm.
Succinea putris, täml. allm.

4. *Grusartad kalktuff*, 0.3 m. mäktig. Denna, som är föga skarpt begränsad mot bleket, innehåller inga bestämbara växtlämningar, men däremot talrika mollusker. Af dylika äro jämte samtliga i det underliggande bleket funna arter nedanstående här iakttagna:

Carychium minimum, 2 ex.
Helix hortensis, skalfragment.
Helix pygmæa, 3 ex.
» *ruderata*, 2 ex.
Limax sp., 1 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 2 ex.
» *substriata*, 1 ex.

5. *Torf*, 0.2 m. mäktig. Af det ursprungliga lagret, hvars öfre partier blifvit bortförda, återstår numera endast själfva bottenlagret, och, alldenstund talrika tuffpartiklar förekomma i torfven, torde det vara tvifvelaktigt huruvida ens detta är orubbadt. De härstädes funna djur- och växtarterna äro dock hufvudsakligast desamma, som anträffats i motsvarande, från föregående profil beskrifna torflager.

I sänkans västligaste del å ömse sidor om den bäck, som utgör gräns mellan Sigridslunds och Greflunda ägor, är kalktuffen öfverallt ersatt af bleke. I en emellan denna bäck och förutnämnda kärrhåla upptagen profil, *Profil C*, har nedanstående lagerföljd iakttagits:

1 (underst). *Sand*. Dennas öfre partier äro uppfyllda af smärre mossfragment, hufvudsakligast af

Camptothecium nitens.

Dessutom träffas här rötter af

Pinus silvestris

samt skal af följande mollusker:

Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 1 ex.
» » » f. *mitis*, 1 ex.
» sp., skalfragment.
Succinea pfeifferi, 2 ex.

2. *Mosstorf*, 0.4 m. mäktig. Denna, som *längst ned* är föga förmultnad, synes företrädesvis vara bildad af

Camptothecium nitens,

till någon del äfven af

Hypnum commutatum och
Mnium cuspidatum.

I denna undre del af mosstorfven ha dessutom följande växtlämningar insamlats:

Alnus glutinosa, rotved.
Betula alba, smärre grenar.
» *nana?* 1 frukt.
Carex sp., 2 frögömmen.
Cenococcum geophilum, 1 ex. enligt bestämning af GUNNAR ANDERSSON, som förut påvisat förekomsten af detta fossil i flera af Finlands torfmossar, såväl i Dryaszonen som i yngre aflagringar.[1]
Comarum palustre, 1 nöt.
Empetrum nigrum, 6 fruktstenar.
Juniperus communis, 1 frö.
Pinus silvestris, rotved och vedsplittror.
Salix (*aurita?*), talrika rötter och grenar.

Vidare äro här funna åtskilliga insektlämningar samt nedanstående mollusker:

Helix pulchella, 2 ex.
Limnæa truncatula, 2 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana* f. *mitis*, 1 ex.

Högre upp är mosstorfven starkt förmultnad och växellagrar med bleke. Detta innesluter talrika konkretioner af kalk och järnockra, hufvudsakligast afsatta omkring smärre rottrådar. De här erhållna fossilen utgöras af:

Carex 2 sp., frögömmen.
Cenococcum geophilum, 1 ex.
Rubus idæus, 2 fruktstenar.

Carychium minimum, 1 ex.
Cionella lubrica, 4 ex.
Conulus fulvus, allm.

---

[1] Studier öfver Finlands torfmossar och fossila kvartärflora, Bulletin de la Commission Géologique de Finlande n:r 8, Helsingfors 1898, sid. 140.

Helix pulchella, 4 ex.
» *strigella?*, skalfragment.
Hyalinia hammonis, allm.
Limax sp., 1 skalfragment.
Pupa alpestris var, *shuttleworthiana*, 6 ex.
» » » f. *mitis*, 2 ex.
» *antivertigo*, 11 ex. m. fl. ofvan anförda arter.

3. *Bleke*, c. 0.45 m. mäktigt. De i detta inneslutna fossilen inskränka sig till mollusker. Af dylika, som äro synnerligen talrika, förekomma här liksom i motsvarande lager från de båda ofvan beskrifna profilerna nästan uteslutande landsnäckor. Jämte de flesta i sanden och mosstorfven funna arter ha följande anträffats:

Helix costata, 5 ex.
» *fruticum*, skalfragment.
» *hortensis*, » .
» *pygmæa*, 1 ex.
Limax sp., 14 ex.
Pupa substriata, 9 ex.

4. *Torf*, c. 0.25 m. mäktig. I fråga om dennas öfre delar torde äfven här anledning måhända finnas att betvifla det de verkligen befinna sig i orubbadt läge, och torde därför en närmare redogörelse för de däri anträffade fossilen vara af föga intresse. I torfvens bottenlager, hvilket däremot synes vara orubbadt, ha här liksom annorstädes å lokalen, jämte åtskilliga ännu ej bestämda frön, insamlats stamdelar, vedsplittror m. fl. lämningar af *Alnus glutinosa* och *Salices*.

Enligt af ägaren till Sigridslund, Lars Nilsson, benäget lämnad uppgift, anträffades därstädes för ett tiotal af år sedan vid upptagning af bleke ett älghorn, som tillvaratogs och ännu finnes i behåll. Fyndet gjordes i lokalens södra del, längst ned i därvarande mäktiga blekelager. Hornet i fråga har varit fälldt. Detta är af intresse i så måtto som sannolikheten för att läget varit det ursprungliga därigenom i viss mån torde ökas. Annorlunda ha nog i allmänhet förhållandena gestaltat sig med skelettlämningar af de i mossar omkomna djuren, hvilka helt visst nedsjunkit mer eller mindre djupt i den lösa massan. Ej långt ifrån det ställe, där älg-

hornet fanns, anträffades enligt samme sagesman ungefär samtidigt och äfvenledes djupt ned i bleket diverse ben anhopade till sådan mängd, att tvänne större korgar kunde fyllas därmed. Åtskilliga af dessa ben, däribland flera af »fåglar», lära visserligen tillvaratagits, men kunde vid mitt besök ej återfinnas, hvarför jag ej varit i tillfälle att kontrollera uppgiften.

De i det föregående omnämnda fynden af fur ådagalägga tydligen, att denna redan fanns å lokalen vid den tid, då såväl kalktuffen som det med denna samtidiga bleket afsattes. Enär för öfrigt i dessa lager ej anträffats andra fossil än sådana, som förut äro kända från furuzonen, kan det vidare synas som skulle afsättningen af kalktuff och bleke här redan varit afslutad då eken infann sig i omgifningarna. Visserligen berättigar ej ensamt den omständigheten, att inga lämningar erhållits vare sig af ek eller andra för ekzonen karakteristiska fossil, till det antagande, att eken vid nämnda tid ej varit för handen i denna trakt, men då därtill kommer, att bildningen i fråga, som på olika ställen upprepade gånger varit föremål för omfattande undersökningar, allestädes visat en rik men ändock mycket ensartad fauna, torde likväl skäl förefinnas för ett dylikt antagande. Först i den kalktuffen öfverlagrande torfven möta oss för ekzonen karakteristiska fossil, men dessa inskränka sig dock till mollusker.

Med undantag af ett äldre särdeles vackert bokbestånd, som bekläder den östra dalsluttningen vid Sigridslund, förekommer numera ej någon egentlig skog i denna trakt. Den sist uthuggna skogen synes här företrädesvis hafva utgjorts af bok, till någon del äfven af ek. Af en äldre uppgift kunde det synas, som skulle äfven furen i denna del af provinsen bibehållit sig ganska länge och förefunnits i vida senare tid, än hvad man i allmänhet torde hafva ansett. BUHRMANN upptager nämligen å sin i det föregående omnämnda karta ett sydost om Vidtsköfle utmed kusten befintligt område, som på slutet af 1600-talet var bevuxet med fur. Det torde dock vara tvifvelaktigt, huruvida ej denna furuskog varit planterad, såsom fallet är ej blott med den, som för närvarande förekommer därstädes, utan äfven med de furudungar, hvilka träffas på ett och annat ställe något längre från kusten i samma trakt. Samtliga dessa spridda

furubestånd äro nämligen rester af planteringar, vid olika tillfällen gjorda till skydd mot flygsanden. Tiden, från hvilken de första furuplanteringarna förskrifva sig, kan visserligen ej närmare bestämmas, men enligt en gängse tradition skulle den vara att förlägga ganska långt tillbaka. Antagligen är det samma tradition, som LINNÉ[1] afser, då han omnämner en öster om Vidtsköfle befintlig »lund af tall, som forna verlden lärer planterat att därmed dämpa sanden».

Att sandfälten i denna trakt sedan längre tid tillbaka varit bevuxna med fur, framgår äfven däraf, att djupt ned i de sanddrifvor, som nu beklädas af hundraåriga eller ännu äldre furor, ha i senare tid anträffats stubblager, härrörande af en äldre furugeneration. Ett dylikt stubblager blottades nämligen 1889, då ett djupare afloppsdike framdrogs genom den betydliga flygsandsdrifva, som öster om Vidtsköfle sträcker sig ett godt stycke kusten utefter. Vid detta tillfälle visade det sig visserligen tydligt, att här förelågo lämningar af ett af stormen nedbrutet furubestånd, men huruvida detta varit planteradt eller utgjort en kvarlefva af den gamla urskogen, kan för närvarande ej afgöras.

Att emellertid furen, om också endast såsom relikt, fortlefvat på ett och annat ställe i södra Skåne långt efter bokens invandring, framgår af vid Benestad nyligen gjorda fynd. Vid ett betydligare jordskred, som 1902 ägde rum därstädes, anträffades i de nedskridna men ännu fullt sammanhängande lagren talrika trädstubbar, däribland åtskilliga af fur, under omständigheter, hvilka otvifvelaktigt ådagalägga, att furen ännu fanns växande här, då man började tillgodogöra sig kalktuffen. Stubbarna befunno sig nämligen i öfversta delen af ett lager, helt och hållet bestående af afrymningsmaterial, som undan för undan nedvräkts för att åtkomma de fasta tufflagren, samt hade rötterna djupt invuxna i den underliggande massan. Tydligen kan ingen bestämd uppgift lämnas angående tiden, då kalktuffen först började brytas, men antagligt är att denna tidpunkt ej kan förläggas till mycket före 1100-talet, vid hvilken tid, såsom man med bestämdhet vet, kalkbrytning i större skala här företagits.[2]

[1] Anf. arb., sid. 108.
[2] C. KURCK, anf. arb. sid. 3—5.

Den vegetation, som för närvarande förekommer å kalktufflokalen vid Sigridslund, omfattar nedanstående arter:

Träd och buskar:

Alnus glutinosa, *Corylus Avellana*, *Cratægus monogyna*, *Prunus Padus*, *P. spinosa*, *Ribes alpinum*, *Rubus idæus*, *Viburnum Opulus* m. fl.

Örter:

Achillea millefolium, *Agrostis stolonifera*, *Athyrium Filix femina*, *Briza media*, *Caltha palustris*, *Carduus crispus*, *Carex glauca*, *C. Oederi*, *C. vesicaria*, *Chrysanthemum Leucanthemum*, *Cirsium acaule*, *C. lanceolatum*, *C. oleraceum*, *C. palustre*, *Eleocharis palustris*, *Epilobium parviflorum*, *Equisetum palustre*, *Galium uliginosum*, *Geum rivale*, *Glyceria fluitans*, *Holcus lanatus*, *Juncus articulatus*, *J. compressus*, *J. conglomeratus*, *J. effusus*, *Lathyrus pratensis*, *Leontodon autumnalis*, *Lysimachia vulgaris*, *Medicago lupulina*, *Mentha aquatica f. capitata*, *Menyanthes trifoliata*, *Parnassia palustris*, *Pinguicula vulgaris*, *Plantago major*, *Polypodium vulgare*, *Potentilla erecta*, *Primula farinosa*, *Prunella vulgaris*, *Pteris aquilina*, *Ranunculus acris*, *R. flammula*, *R. repens*, *Sagina nodosa*, *Sium angustifolium*, *Spiræa Ulmaria*, *Succisa pratensis*, *Trifolium repens*, *Tussilago Farfara*, *Valeriana dioica*, *V. officinalis* m. fl.

Mossor:

Amblystegium filicinum, *Climacium dendroides*, *Fegatella conica*, *Hypnum commutatum*, *H. cuspidatum*, *H. falcatum*, *H. uncinatum*, *Marchantia polymorpha*, *Mnium cuspidatum*, *M. hornum*, *M. undulatum*, *Philonotis calcarea*, *P. fontana* m. fl.

Hvitaby.

Öster om Hvitaby kyrka å sluttningarna mellan Hvitabybäcken och den norr därom befintliga väg, som förer österut mot Hvitemölla, förekommer kalktuff å ett ganska betydligt område. Denna, som öfverlagras af torf eller mylljord, är vanligen af grusartad beskaffenhet och öfvergår mot djupet i

bleke. De mäktigaste aflagringarna träffas omkring 0.5 km. öster om kyrkan, ungefär midt emellan vägen och nämnda vattendrag. De äro afsatta utmed tvenne nära intill hvarandra befintliga smärre bäckar, aflopp för härvarande numera föga gifvande källor. Äfven denna kalktuff har användts såsom jordförbättringsmedel och tillgodogöres fortfarande på dylikt sätt.

Profil A. I en strax invid den sydligaste af de nämnda bäckarna upptagen profil ha följande lager blottats:

1 (underst).	**Sand**	0.2 m.	+ mäktig.
2.	**Mosstorf**	0.2 »	»
3.	**Bleke**	0.4 »	»
4.	**Grusartad kalktuff**	0.5 »	»
5.	**Torf**	0.2 »	»

1. I *sanden*, som genomsättes af en och annan senare invuxen trädrot, ha inga fossil erhållits.

2. *Mosstorfven*, som delvis är starkt förmultnad, synes äfven å denna lokal hufvudsakligast vara bildad af *Camptothecium nitens*. De bestämbara fossil, som dessutom anträffats i densamma, utgöras af:

Alnus glutinosa, rotved.
Betula alba, vedsplittror och smärre grenar.
Salix (*aurita?*), stamdelar och rotved.

Helix pulchella, skalfragment.
Pupa alpestris, var. *shuttleworthiana* f. *mitis*, 2 ex.
Succinea sp., skalfragment.
Valvata cristata, 1 ex.

3. *Bleket* växellagrar i tunna ränder med förmultnad mosstorf och är fattigt på växtlämningar. I detsamma finner man däremot landsnäckor i mängd, under det att sötvattensmollusker och ostrakoder förekomma mycket sparsamt. Bland de i allmänhet sönderkrossade skalen ha följande arter kunnat bestämmas:

Candona sp., 1 ex.
Cionella lubrica, 3 ex.
Clausilia laminata, 2 ex.
Helix costata, 5 ex.
» *hortensis*, skalfragment.

Helix fruticum, 2 ex.
» *pulchella*, allm. Af de insamlade exemplaren torde åtskilliga vara att hänföra till den mellan ifrågavarande art och *H. costata* stående, af WESTERLUND beskrifna *H. adela*, hvilken form äfven iakttagits i flera af de från de föregående lokalerna beskrifna tuff- eller blekelagren.
» *ruderata*, 1 ex.
» *strigella*, 2 ex.
Hyalinia crystallina, 1 ex.
» *hammonis*, täml. allm.
» *petronella*, 2 ex.
Limax lævis, 8 ex.
Limnæa peregra, 1 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 2 ex.
» » » f. *mitis*, 5 ex.
» *muscorum* f. *unidentata*, 14 ex. Talrika skal af yngre individ torde äfven vara att hänföra till denna varietet, fast tänder ännu saknas.
Succinea pfeifferi, 8 ex.
Valvata cristata, 1 ex.
Vitrina pellucida, 1 ex.

4. *Kalktuffen* innehåller fragment af inkrusterade mossor samt mindre väl bevarade aftryck af träd- eller busklämningar (smärre grenar, blad m. m.). Af bestämbara växtfossil ha endast erhållits:

Potamogeton sp., 1 fruktsten.
Viola sp., 1 frö.

Däremot äro anträffade talrika i allmänhet mycket fragmentariska skal af mollusker, särskildt landsnäckor. Jämte samtliga ofvan uppräknade arter ha nedanstående här insamlats:

Carychium minimum, 2 ex.
Clausilia plicatula, 1 ex.
Clausilia bidentata, skalfragment.
Conulus fulvus, 6 ex.
Helix pygmæa, 1 ex.
Hyalinia nitens, 3 ex.
Limnæa truncatula, 2 ex.
Pupa edentula, 1 ex.
» *substriata*, 1 ex.

5. *Torfven* synes vara tämligen fattig på fossil. I gränslagret mellan denna och kalktuffen äro endast funna några få, redan i de underliggande lagren iakttagna molluskarter samt följande växtlämningar:

Carex sp., 2 frögömmen.

Chenopodium (eller *Atriplex*) sp., 1 frö.

Corylus Avellana, nötter.

Sambucus nigra?, 1 frö. Enligt GUNNAR ANDERSSON är visserligen detta, liksom åtskilliga af de vid Eskatorp anträffade till denna art hänförda fröna, af en kortare och bredare form, påminnande om den, som förekommer hos *S. Ebulus*, men å andra sidan finnes i den stora samlingen därifrån så rikligt med frön af den mera långsträckta, djupare fårade form, som är karakteristiska för *S. nigra*, att han ej tvekar om, att denna är den förhandenvarande arten. Af denna kunna äfven bredare frön träffas.

Sparganium sp., 1 fruktsten.

Profil B. I en utmed nordsidan af den norra bäcken befintlig sluttning utgöres bildningen af följande lager:

1 (underst).	**Sand**	0.2 m.	+ mäktig.
2.	**Fast kalktuff**	0.2 »	»
3.	**Bleke**	1.0 »	»

1. I *sanden* äro ej heller här några fossil anträffade.

2. *Fast kalktuff.* Denna har uppstått af mossor, som vuxit å stället och efter hand inkrusterats. I lagrets undre delar äro mossorna tämligen starkt nedtryckta, men i de öfre partierna intaga de ofta samma ställning som i friska tillståndet. På grund af det i kalktuffens mellanrum inlagrade bleket äro mossorna i allmänhet synnerligen väl bevarade, så att äfven deras finaste detaljer kunna iakttagas. I lagret, som synes vara bildadt uteslutande af

Hypnum falcatum,

ha endast nedanstående snäckor erhållits:

Hyalinia hammonis, 5 ex.

Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 1 ex.

» » » f. *mitis*, täml. allm.

» *columella*, 2 fullständiga och åtskilliga fragmentariska exemplar. Å ett af de senare förekommer en tandlik knöl å spindeln nära mynningväggen.

Pupa muscorum f. *unidentata*, 1 ex.
Succinea pfeifferi, 3 ex.

3. *Bleket*, som förekommer under en mycket tunn betäckning af mylljord, synes, frånsedt ett och annat inkrusteradt mossfragment samt obestämbara kalkafgjutningar af frön, knappast innehålla några växtfossil. Däremot ha de flesta af de från *profil A* anförda snäckorna här återfunnits.

I blekets öfre partier tillkomma dessutom flera andra å denna lokal förut ej iakttagna arter, såsom:

Helix arbustorum, 2 ex.
» *incarnata*, 4 ex.
» *rotundata*, 2 ex.

Såväl de å lokalen rådande nivåförhållandena som de båda profilernas belägenhet nära intill hvarandra torde helt visst berättiga till den slutsats, att den närmast ofvan beskrifna fasta kalktuffen motsvaras af den mosstorf, som i *profil A* utgör den egentliga blekebildningens underlag. Att döma af lagringsförhållandena liksom af den öfverensstämmelse, som enligt hvad förut visats råder emellan molluskfaunan i de undre blekepartierna uti *profil B* å ena sidan och den i bleke- och tufflagren i *profil A* uppträdande å andra sidan, synas äfven dessa bildningar motsvara hvarandra. Om man undantager *Clausilia plicatula*, hvilken möjligen först invandrat med eken, är denna molluskfauna i det närmaste densamma som den, hvilken iakttagits vid Sigridslund i därvarande förmodade aflagringar från furuzonen. Icke dess mindre skulle det måhända kunna vara tvifvel underkastadt, huruvida här vid Hvitaby de nämnda lagren ej äro af yngre ålder än man på grund af nämnda omständighet skulle kunna förmoda. I blekets öfre partier i *profil B*, hvilka utan synligt afbrott i blekebildningen hvila å lagret i fråga, har nämligen liksom vid Mellby kunnat påvisas förekomsten af *Helix incarnata*. Häraf framgår säkerligen, såsom förut framhållits, att åtminstone denna del af bleket blifvit afsatt, sedan eken var inkommen, och detta till och med i en relativt ganska sen tid. Huruvida detta blekelager är af samma ålder som det öfversta torflagret från *profil A*, kan däremot i brist på mera karakteristiska fossil ej sägas med bestämdhet.

Den nuvarande vegetationen å lokalen i fråga omfattar följande arter:

Träd och buskar:

Alnus glutinosa, Corylus Avellana, Cratægus monogyna, Evonymus europæa, Fraxinus excelsior, Prunus Padus, P. spinosa, Rosæ, Sambucus nigra, Sorbus Aucuparia, Viburnum Opulus.

Örter:

Achillea Millefolium, Angelica silvestris, Athyrium Filix femina, Briza media, Cerastium vulgatum, Cirsium acaule, C. lanceolatum, C. oleraceum, Epilobium hirsutum, E. parviflorum, E. roseum, Equisetum pratense, Galeobdolon luteum, Geranium Robertianum, Geum rivale, Lathyrus pratensis, Medicago lupulina, Mentha aquatica, Myosotis palustris, Oxalis Acetosella, Plantago major, P. lanceolata, Potentilla Anserina, P. erecta, Prunella vulgaris, Ranunculus acris, R. Flammula, R. repens, Sium angustifolium, Spiræa Ulmaria, Triglochin palustre, Tussilago Farfara, Veronica Beccabunga m. fl.

Mossor:

Amblystegium filicinum, Brachythecium salebrosum, B. rivulare, Fegatella conica, Hypnum cuspidatum, H. commutatum, H. falcatum, H. uncinatum, Mnium undulatum, M. hornum, Pellia epiphylla m. fl.

Kalktuff träffas dessutom söder om Hvitabybäcken å den till Hjelmaröds by hörande marken. I regel också här grusartad, eller å sankare ställen ersatt af bleke, bildar den likväl någon gång äfven fasta lager, ehuru dessa äro af ringa mäktighet. Ett dylikt mer eller mindre sammanhängande lager har iakttagits å ägorna till hemmanet Hjelmaröd n:r 4. Denna fasta tuff, som öfverlagras af mylljord eller torfdy, består hufvudsakligast af inkrusterade mossor men innesluter därjämte aftryck af grenar, blad m. fl. lämningar af en trädvegetation, särskildt hassel.

Som synes har jag, oaktadt mitt uppdrag egentligen afsåg den fossila floran, ej tvekat att i denna redogörelse äfven

lämna en utförlig beskrifning af den i kalktuffen uppträdande rika molluskfaunan. Det kan måhända synas, som hade väl mycken uppmärksamhet ägnats denna senare, men att den icke dess mindre är fullt berättigad, framgår redan däraf, att i åtskilliga fall, då karakteristiska växtfossil saknats, upplysning om lagrens ålder endast stått att vinna genom undersökning af molluskfaunan. I allmänhet bör nämligen, då man känner de nu lefvande snäckornas existensbetingelser, den fossila molluskfaunan ofta nog kunna lämna ganska god upplysning om den samtidiga vegetationens allmänna karaktär. Med kännedom om floran och faunan kunna vi därpå vidare draga slutsatser om det vid tiden för tuffens eller blekets bildande rådande klimatet. Härvid bör dock tagas i betraktande att sambandet emellan floran och faunan ej uteslutande beror af klimatologiska förhållanden, utan att tvärtom detta samband regleras af många faktorer af mera växlande art, än hvad man i allmänhet tager med i beräkning. Att nu närmare inlåta oss på en undersökning af alla dessa samverkande faktorer skulle emellertid föra för långt. Vi vilja därför här endast framhålla, hurusom markens större eller mindre kalkhalt inom olika områden, frånsedt den direkta roll kalken alltid spelar såsom ett för många växter såväl som mollusker nödvändigt existensvillkor, blir af ej ringa betydelse, därigenom att mångenstädes just kalkaflagringar, tuff och bleke, erbjudit de bästa betingelser för den forntida faunans och florans bevarande. Det är också hufvudsakligen genom de i kalktuff eller bleke gjorda fynden, som vi erhållit någon kännedom om land- och sötvattensmolluskernas forntida utbredning. En del af de iakttagelser, som i detta hänseende kunnat göras, äro af mera allmänt intresse. Särskildt att beakta äro de växlingar, som arternas utbredningsområden under tidernas lopp varit underkastade, och framför allt de förskjutningar af nord- och sydgränserna, som så småningom ägt rum. Härvid är tydligen, i analogi med förhållandena inom växtvärlden, sydgränsens framryckande mot norr eller nordgränsens tillbakavikande mot söder de anmärkningsvärdaste och mest i ögonen fallande företeelserna. Åtskilliga exempel på dylika förskjutningar skola i det följande anföras.

Bland de arter, hvilkas *sydgräns* framflyttats mot norr, vilja vi först nämna *Pupa columella*, som fordom fanns i Skåne, hvarifrån den dock försvunnit, troligen samtidigt med

furens undanträngande norrut. Arten träffas nämligen, om också sparsamt, i Skånes aflagringar tillhörande furuzonen, men blir i ekzonen allt mera sällsynt, ersatt som det vill synas af den närstående *P. edentula.* Utanför sitt egentliga till trakterna emellan $67^1/_2°$ och 61° n. br. begränsade utbredningsområde är den iakttagen lefvande blott å en enda lokal å Gottland.[1] En annan art, hvars utdöende i Skåne äfven torde stå i samband med furens vandring norrut, är *Pupa genesii.* Inom denna provins flerstädes iakttagen i furuzonens aflagringar, försvinner också den ganska snart i ekzonens. Lefvande är åter arten inom vårt land endast känd från tvenne fyndställen, af hvilka det sydligaste är beläget i Västergötland, under det att det nordligaste befinner sig vid c. 63° n. br.[2] I detta sammanhang är äfven att anföra en annan snäcka, *Helix ruderata.* Nästan öfverallt inom landet ända upp till c. 69° n. br. synnerligen vanlig,[3] men i södra Skåne för närvarande ganska sällsynt, är denna art inom provinsens sydligaste delar till och med helt utdöd, men förekommer likväl i samma trakter icke allenast i furuzonens utan äfven i ekzonens lager. Inom ekzonen synes den likvisst aftaga i mängd samt, i likhet med hvad fallet är å de ställen, där den nu saknas, ersättas af *H. rotundata.* Artens utdöende i södra Skåne torde väl snarast stå i samband med ekens undanträngande genom boken.

Såsom redan nämnts, hafva vi å andra sidan äfven fynd, som visa hurusom för vissa mollusker utbredningsområdenas *nordgräns* förskjutits mot söder. Sålunda är *Helix aculeata,* som för närvarande ej förekommer lefvande i Närke eller norr om denna provins, därstädes af d:r K. KJELLMARK[4] anträffad i kalktuff vid Berga, och i Jämtland har doc. R. SERNANDER[5]

[1] C. A. WESTERLUND, Synopsis molluscorum etc. sid. 62.

[2] Densamme, anf. arb., sid. 63. I detta hans arbete äro flera af mig lämnade uppgifter rörande fyndställen för fossila snäckor på grund af missförstånd felaktigt återgifna. Å sid. 63 är sålunda fyndorten för den af mig i kalktuff vid Benestad och Örup anträffade *Pupa genesii* förlagd till Petersborg i Smedstorps socken. Vidare angifves å sid. 46 den af mig å de båda nämnda kalktufflokalerna äfvenledes funna *Helix aculeata* var. *sublævis* vara från Stenstorp. Slutligen anföres å sid. 99, 107 och 139 den sistnämnda lokalen i stället för Smedstorp såsom fyndställe för flera nya, af mig i bleke insamlade och af WESTERLUND i »Malokolog. Bidrag» (Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förhandl., 1881) beskrifna sötvattensarter eller former, såsom *Limnæa prisca, L. palustris* var. *stenostoma* och *Valvata glacialis.*

[3] Densamme, anf. arb., sid. 203.

[4] Anf. arb., sid. 145, 149.

[5] R. SERNANDER, Några bidrag till den norrländska kalktuffloran, Botaniska notiser 1890, sid. 137, 139.

vid Näset och vid Filstabäcken, likaledes i kalktuff, påvisat förekomsten af *Pupa muscorum* ej obetydligt nordligare än den hittills iakttagits lefvande. Utan tvifvel skulle åtskilliga andra dylika exempel kunnat framdragas, i fall blott kännedomen om den forntida molluskfaunan särskildt inom de nordligare delarna af de olika arternas utbredningsområden varit större än nu är förhållandet.

Men det gifves äfven fakta af annan art, hvilka tillåta slutsatser gående i samma riktning som den, till hvilken ofvan gjorda jämförelse emellan den fossila och den recenta molluskfaunan redan fört oss. I flera fall visa sig nämligen en arts nordligaste, till särskildt gynnade lokaler, inskränkta förekomster så fjärmade från det egentliga utbredningsområdet, att man med kännedom om de förhållanden, under hvilka arten fordom lefvat, snarast torde böra tolka dem såsom relikter, hvaraf tydligen också följer, att arten numera är stadd på återtåg söderut. Dessa relikter härröra med all sannolikhet från det varmare skede af Litorinatiden, då ett klimat gynnsammare än det nuvarande var rådande i ifrågavarande trakter och åtskilliga därstädes sällsynta eller ej längre lefvande skogsträd hade en mera vidsträckt utbredning. Ett särdeles tydligt exempel härpå lämnar *Helix strigella*. Enär denna snäcka är anträffad i Skåne i lager otvifvelaktigt tillhörande *furuzonen*,[1] borde man på grund däraf vänta sig att nu finna den lefvande inom vårt lands fururegion, men så är emellertid ej förhållandet. Artens egentliga utbredningsområde uppnår nämligen för närvarande knappast ekens nutida af GUNNAR ANDERSSON[2] angifna nordgräns, och utanför denna är snäckan endast känd från några få obetydligt nordligare fyndställen, af hvilka det mest aflägsna är beläget vid Osmundsberget i Rättviks socken (c. 61° n. br.).[3] Anmärkningsvärdt och måhända i viss mån talande för nyssnämnda tolkning är det förhållande, att i mer eller mindre omedelbar närhet af de nordligaste fyndorterna för ifrågavarande snäcka också, enligt GUNNAR ANDERSSON,[4] kunnat påvisas förekomsten

---

[1] C. KURCK, anf. arb., sid. 19.

[2] GUNNAR ANDERSSON, Svenska växtvärldens historia, 2:a uppl., Stockholm 1896, kartan.

[3] C. A. WESTERLUND, Sveriges, Norges och Danmarks land- och sötvatten-mollusker, sid. 133.

[4] GUNNAR ANDERSSON, Hasseln i Sverige fordom och nu, S. G. U. Ser. Ca, n:r 3, Stockholm 1902, sid. 103—104.

af lefvande hassel, här själf en relikt från förutnämnda varmare tid. Upplysande i berörda hänseende äro äfven de förhållanden, under hvilka en annan flerstädes i södra Sverige i aflagringar från *furuzonen* iakttagen snäcka, *Helix hortensis*, nu förekommer. Denna, hvars närvarande utbredningsområde i det närmaste sammanfaller med föregående arts, är nämligen utanför detta, d. v. s. norr om ekens nutida nordgräns, blott funnen å ett enda ställe, beläget vid Oviken i Jämtland[1] och sålunda ej mindre än omkring $2^3/_4$ breddgrader nordligare än närmast sydligare kända fyndställe, Norrgovik i Grangärde socken i Dalarne (c. $60^1/_4$° n. br.).[2] I sammanhang härmed torde äfven böra anföras de i Jämtland vid Östersund (c. $63^1/_4$°) och Offerdal (c. $63^1/_2$° n. br.) gjorda fynden af *Succinea oblonga*,[3] en art, som likaledes lefvat samtidigt med furen och hvilken, enligt hvad fynd från landets södra provinser visa, fordom ej allenast varit mera allmänt spridd utan till och med lefvat i trakter, t. ex. i Västergötland,[4] hvarest den numera synes alldeles saknas. Ofvanför $59^1/_2$° n. br,, hvarest nordgränsen för artens egentliga utbredningsområde torde vara att förlägga, ifall öfver hufvud taget någon sådan gräns kan preciseras för denna i sitt uppträdande öfverallt synnerligen sporadiska snäcka, är, frånsedt de båda nämnda lokalerna, Arbrå i Helsingland (c. $61^1/_2$° n. br.)[5] det enda öfriga hittills kända fyndstället. Flera andra exempel skulle kunna anföras. Att också dessa från Jämtland anförda fynd af *Helix hortensis* och *Succinea oblonga* äro att anse såsom relikter från förutnämnda varmare tid synes vara sannolikare, än att molluskerna i fråga skulle ha infunnit sig å dessa spridda och djupt in i landet belägna ställen först efter den klimatförsämring, som sedermera inträdde. Möjligen stå de nämnda förekomsterna i samband med den invandring från Norge, som öfverjägmästare ÖRTENBLAD[6] för

---

[1] C. A. WESTERLUND, Synopsis molluscorum etc., sid. 57—58.

[2] Densamme, Sveriges, Norges och Danmarks land- och sötvatten-mollusker, sid. 98.

[3] Densamme, Synopsis molluscorum etc., sid. 88.

[4] J. M. HULTH, Über einige Kalktuffe aus Westergötland, Bull. of the Geol. Inst. of Upsala, n:r 7, vol. IV, part. I, 1898, s. 103—105.

[5] C. A. WESTERLUND, sist anf. ställe.

[6] TH. ÖRTENBLAD, Om skogarne och skogshushållningen i Norrland och Dalarne, Bihang till Domänstyr. und. berätt. rör. skogsväsendet år 1893, Stockholm 1894, sid. 54—55. -- Har Norrlands skogsflora erhållit bidrag från Norge, Tidskrift för skogshushållning 1895, sid. 25—34.

åtskilliga af de norrländska skogsträdens vidkommande trott sig kunna påvisa.

I Finland, hvars molluskfauna i allmänhet väl öfverensstämmer med den, som förekommer å motsvarande breddgrader i Sverige, är sålunda enligt d:r A. LUTHER[1] *Helix hortensis* ej iakttagen nordligare än vid Björneborg, c. 61½°, under det att det nordligaste fyndstället för *H. strigella* uppgifves vara Kexholm (61°), d. v. s. å ungefär samma latitud som denna art är funnen i Sverige.

Huruvida däremot äfven åtskilliga närmare Bottenhafvets kust å ett och annat ställe vid sina nordgränser lefvande molluskarter därstädes äro att räkna såsom relikter, torde vara mera tvifvelaktigt. Visserligen skulle måhända den antydan till förkrympning af skalen, hvilken CLESSIN[1] iakttagit hos flera, under nämnda förhållanden nu lefvande mollusker, såsom *Helix lapicida*, *Hyalina nitida* m. fl., kunna tala för ifrågavarande förekomsters reliktnatur. Men å andra sidan är ingalunda den möjligheten utesluten, att på grund af de gynnsammare existensbetingelser, som kustklimatet i allmänhet erbjuder, arterna i fråga i en senare tid kunnat sprida sig norrut kusten utefter och därifrån uppför floddalarna till sina nuvarande isolerade platser. Måhända kommer Norrlands subfossila, hittills föga kända molluskfauna, då den som man vill hoppas snart nog blir närmare undersökt, att erbjuda uppslag af stort intresse äfven för de frågor, som här vidrörts.

Vid min beskrifning af de olika lokalerna har jag omnämnt åtskilliga mollusker, hvilka enligt hvad de fossila fynden angifva, invandrat med eken, men för närvarande ingenstädes uppnå dennas nutida nordgräns och öfverallt utom i de sydligaste provinserna förekomma mera sporadiskt. Att med den kännedom vi nu äga om dessa molluskers fossila utbredning inom de nordligaste gränsområdena afgöra, huruvida arterna äro stadda i framryckning eller på tillbakagång, torde för tillfället ej vara möjligt. Af det sätt, på hvilket ifrågavarande mollusker nu äro fördelade inom de respektive utbredningsområdena, vill det emellertid synas som skulle en

---

[1] A. LUTHER, Bidrag till kännedomen om land- och sötvattensgastropodernas utbredning i Finland, Acta Societatis pro Fauna et Flora Fennica, XX, n:r 3, Helsingfors 1901, sid. 66, 71.

[2] S. CLESSIN, Nordschwedische Mollusken, Malakozoologische Blätter 1878, s. 69—70. — Aus meiner Novitäten-Mappe, Malakozoolog. Bl. 1879, s. 15—16.

och annan af dem, såsom *Clausilia ventricosa* och *Helix nemoralis* ha inkommit senare än de öfriga.

Bland våra i fossilt tillstånd iakttagna snäckor gifves det åter andra, hvilka, oafsedt att de endast förekomma lefvande i landets allra sydligaste delar, redan på grund af sin utpräglad sydligare karaktär äro att räkna till de sist invandrade representanterna för den fossila molluskfaunan. Hit höra *Acme polita*, som, lefvande blott känd från tvänne fyndställen i Skåne,[1] anträffats i kalktuff såväl vid Benestad som Fyledal, *Helix incarnata*, såsom förut nämnts iakttagen i bleke vid Mellby och Hvitaby samt den vid Benestad och Mellby funna *Clausilia biplicata*. Huruvida samtliga dessa arter, hvilkas egentliga hemvist äro belägna ganska betydligt längre i söder, förefunnos i vårt land redan vid den tid, då förutnämnda klimatförsämring inträdde, eller de först inkommit med boken, torde för närvarande ej kunna afgöras. Därtill är nämligen vår kännedom om de nämnda arternas fossila förekomst ännu alltför ofullständig, inskränkt som den är till de ofvan anförda i Skåne gjorda fynden. Anmärkningsvärdt är emellertid, att dessa arter, enligt hvad spridda fynd utvisa, inom ryska Östersjöprovinserna förekomma vida längre i norr än i vårt land. Sålunda äro *Clausilia biplicata*, som hos oss ej är funnen nordligare än vid Karlskrona (c. 56°),[2] och *Acme polita*, hvars nordligaste fyndställe, Marielund, är beläget vid c. $55^3/_4°$ n. br., båda anträffade i Estland, den förra vid Reval (c. $59^1/_2°$ n. br.),[3] den senare ej långt därifrån vid Toila,[4] hvarjämte *Helix incarnata*, hvars nordligaste fyndort i Sverige är Huskvarna (c. $57^3/_4°$),[5] uppgifves vara funnen så långt i norr som vid Pernau[6] och S:t Petersburg (c. 60°).[7] Äfven i Danmark, öfver hvilket land större delen af våra

---

[1] C. A. Westerlund, anf. arb., sid. 129. Arten är nyligen af mig funnen lefvande äfven vid Fyledal.

[2] Densamme, anf. arb., sid. 75.

[3] J. v. Siemaschko, Beitrag zur Kenntniss der Konchylien Russlands, Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou, T. XX (1847), n:r 1, p. 112.

[4] Ferd. Schmidt, Beitrag zur Mollusken-Fauna der Ostseeprovinzen, Sitzungsber. der Natur.-Gesellschaft bei der Universität Dorpat, Bd. VII (1886), s. 343.

[5] C. A. Westerlund, anf. arb., sid. 51.

[6] G. Gerstfeld, Aufzählung der in Ehst-, Liv- und Kurland beobachteten Land- und Süssw.-mollusken etc., Corr.-bl. der Naturf. Ver. zu Riga, Jahrg. XI (1859), s. 105.

[7] A. Th. v. Middendorff, Reise in den äussersten Norden und Osten Sibiriens, Bd II, Th. I, S:t Petersburg 1851, s. 410.

landmollusker invandrat, lefva ifrågavarande arter, af hvilka likväl *Helix incarnata* är den enda, som därstädes påvisats fossil.[1] En annan af våra i fossilt tillstånd anträffade snäckor, som, att döma af sin nuvarande spridning likaledes synes hafva invandrat ganska sent, är *Hyalina nitidula*. Utanför sitt egentliga, till Skåne förlagda, utbredningsområde är nämligen denna art endast känd från några få fyndställen, af hvilka de nordligaste, Huskvarna och Visby, äro belägna vid omkr. $57^{3}/_{4}°$ n. br.[2]

Ej heller kan tiden närmare bestämmas, då åtskilliga andra af våra mera sällsynta, i sydligaste Sverige lefvande, men i fossilt tillstånd hittills ej iakttagna mollusker inkommit. Möjligen kunna upplysningar i ett eller annat hänseende härom komma att vinnas, när jag hunnit närmare undersöka en af mig förlidet år vid Fyledal i Skåne anträffad, på mollusker synnerligen rik tuffbildning, som, efter hvad däri inneslutna *lämningar af bok* utvisa, blifvit afsatt efter dennas invandring.

[1] V. Madsen, anf. st.
[2] C. A. Westerlund, Sveriges, Norges och Danmarks land- och sötvattenmollusker, sid. 46.

Tryckt den 8 december 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

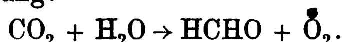
BAND 1.

Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge. I.

Von HANS EULER.

Mitgeteilt am 14. September 1904 durch P. T. CLEVE.

Durch zahlreiche Experimente und Hypothesen hat man den Weg zu finden gesucht, auf dem die Natur in den Pflanzen die Kohlenstoffverbindungen aufbaut, welche die Bedingungen des organischen Lebens bilden. Die erste Frage gilt naturgemäss dem primären Assimilationsprodukt der Kohlensäure. Nach einer bekannten Hypothese von BAEYER[1] betrachtet man gegenwärtig ziemlich allgemein den Formaldehyd als die erste Zwischenstufe zwischen Kohlensäure und Kohlehydraten und formuliert diesen ersten Teil der Assimilation durch die chemische Gleichung:



$$CO_2 + H_2O \rightarrow HCHO + O_2.$$

Diese Reaktion ist viel besprochen, aber in chemischer Hinsicht — sowohl was ihre Grenzen als ihre Geschwindigkeit betrifft — wenig gekannt. Wohl sind sogar Versuche beschrieben worden, nach welchen die Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd im Sonnenlicht auch ausserhalb der lebenden Zelle gelungen sein soll. Allein diese und eine Reihe anderer Angaben über die primäre Assimilation erforderten deutlich Nachprüfungen und Ergänzungen, bevor sie zum Ausgangspunkt weiterer Forschung dienen konnten.

Die Angaben früherer Autoren, sodann die Resultate meiner Nachprüfungen und der daraus sich ergebende Stand unserer Kenntnisse über Bildung und Rolle des Formaldehyds sollen deshalb zunächst kurz mitgeteilt werden.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 3, 68. 1870.

Chemische Daten.

1. Zunächst sind hier die auffallenden Resultate von A. BACH[1] anzuführen, welcher angibt, Kohlensäure ohne Mitwirkung von Chlorophyllsubstanz in einer Lösung von Uranacetat reduziert zu haben.

»J'ai fait passer un courant d'acide carbonique bien épuré dans deux flacons contenant chacun une solution à 1,5 pour 100 d'acétate d'urane et exposés aux rayons directs du soleil. Le premier de ces flacons a été enveloppé de papier noir, de façon à intercepter toute la radiation. Une portion de la même solution, placée dans un flacon bouché, a été exposée au soleil en même temps que les deux autres. Dans les nombreuses expériences, que j'ai faites avec un appareil ainsi disposé, j'ai chaque fois constaté que, vingt à trente minutes après le commencement de l'opération, la solution jaune et limpide contenue dans le flacon éclairé commençait à se troubler et prenait une teinte plus ou moins verdâtre. Au bout d'un certain temps, le trouble s'accentuait et, si l'on arrêtait le courant d'acide carbonique, il se formait un dépôt peu considérable, en partie brun clair, en partie brun violacé qui, transporté sur le filtre et lavé, prenait une coloration violette. Abandonné à lui-même sur le filtre, il se colorait en jaune et se transformait en hydrate uranique. Il se dissolvait dans l'acide acétique en laissant sur le filtre une tache brunâtre, qui était insoluble dans un excès d'acide acétique mais disparaissait par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique. C'était donc un mélange d'hydrates uranique et uraneux analogue à celui qui s'obtient en exposant au soleil une solution d'oxalate d'urane. C'est tout au plus si ce précipité contenait une trace de peroxyde d'urane, comme le ferait supposer la présence de la tache brunâtre, insoluble dans l'acide acétique. *Dans le flacon enveloppé de papier gris et dans le flacon témoin bouché, la solution est restée parfaitement limpide et n'a rien laissé déposer.* — Il est évident que la formation du précipité ne pouvait être attribuée qu'à l'action combinée de la radiation et de l'acide carbonique,

[1] Compt. rend. 116, 1145, 1389 [1893]; Arch. scient. phys. nat. Genève [4], 5, 401 [1898].

puisque, à l'abri de la radiation ou en l'absence de l'acide carbonique la solution n'a subi aucune modification.»

Diese Ergebnisse deutet Herr BACH im Sinne seiner Hypothesen über die Zersetzung der Kohlensäure in den Pflanzen.[1] Ich habe mich nun zunächst überzeugen wollen, ob wirklich die Kohlensäure an der von BACH beschriebenen Reaktion teilnimmt. Es wurden also die Bach'schen Versuche unter den von ihm angegebenen Bedingungen wiederholt. Seine Resultate bestätigten sich insofern, als wirklich nach Verlauf einer halben Stunde im mässig starken Sonnenlicht in der von Kohlensäure durchströmten Flasche die Trübung beginnt, während die gleichzeitig dem Sonnenlicht ausgesetzte verschlossene Flasche noch klar ist. Aber schon nach einer weiteren halben Stunde zeigt auch die verschlossene Flasche beginnende Trübung und nach ein paar Stunden ist ein in beiden Flaschen ziemlich gleich erheblicher Niederschlag entstanden. Auf das Filter gebracht oxydierten sich diese Niederschläge in der Luft zu rein gelbem Uranihydroxid, das sich in Essigsäure ohne Rückstand auflöste. Ein bräunlicher Fleck wurde auch bei wiederholten Versuchen nie beobachtet. Schon hiernach wurde es wahrscheinlich, dass die Trübung der Uranylacetatlösung nicht durch eine Zersetzung der Kohlensäure veranlasst war. Vielmehr beschleunigt der Kohlensäurestrom das Eintreten der Trübung dadurch, dass er aus der Uranylsalzlösung den Sauerstoff der Luft verjagt; schon geringe Mengen Sauerstoff verhindern nämlich die im Licht eintretende Reduktion der Uranylacetatlösung, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde.[2]

Es war also zu erwarten, dass der von BACH beobachtete Effekt durch jeden beliebigen indifferenten Gasstrom hervorgerufen würde. Zur Prüfung wurde zuerst ein Versuch angestellt, bei welchem zwei Flaschen mit Uranylacetatlösung gleichzeitig dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden, von denen eine von einem Strom reiner Kohlensäure, die andere von einem gleich schnellen Strom reinen Wasserstoffs durchflossen wurde. Nach einer Stunde hatte sich in beiden Fällen ein erheblicher Niederschlag gebildet, und zwar traten die ersten

---

[1] Arch. sciens. phys. nat. [4] 5, 401. 1898.

[2] Schon das Durchleiten von Luft, welcher der Sauerstoff nicht vollständig entzogen ist, genügt, um die Reduktion der Uranylsalzlösung im Sonnenlicht ausserordentlich zu verlangsamen, bezw. aufzuheben.

Spuren der Trübung in der von Wasserstoff durchspülten Flasche wenigstens ebenso schnell ein.[1] Um die Möglichkeit einer chemischen Einwirkung des Gasstromes sicher auszuschliessen, wurde in einem darauf folgenden Versuch mit reinem Stickstoff experimentiert. Derselbe war dargestellt, indem ein langsamer Luftstrom über glühendes Kupfer geleitet und dadurch vollständig von Sauerstoff befreit wurde. Das so erhaltene Gas wurde ferner durch Kalilauge von Kohlensäure und durch alkalische Pyrogallollösung von den letzten Spuren von Sauerstoff befreit, und hierauf wieder mit Wasser gewaschen. *Bei diesen entscheidenden Versuchen zeigte sich, dass die Trübung und Abscheidung von Uranouranihydroxyd beim Durchleiten von Stickstoff genau ebenso schnell eintrat, wie beim Durchleiten von Kohlensäure.* Zwischen den Fällungen konnte auch kein qualitativer Unterschied bemerkt werden.

In einer zweiten Mitteilung[2] glaubte Herr BACH weitere Beweise für die Reduktion der Kohlensäure ausserhalb der Pflanzen beizubringen, indem er eine von TRILLAT angegebene Methode zum Nachweis des Formaldehyds anzuwenden sucht. Er schreibt:[3]

»J'ai fait dissoudre 15 *cc* de diméthylaniline dans 300 *cc* d'eau acidulée par 15 *cc* d'acide sulfurique, et j'ai placé la dissolution dans trois flacons *a*, *b* et *c* exposés au soleil. Le flacon *a* est resté bouché; dans les deux autres, j'ai fait passer un courant d'acide carbonique après avoir enveloppé le flacon *c* de papier à filtrer gris. Au bout de deux heures, j'ai prélevé sur chaque flacon 30 *cc* de liquide. J'ai neutralisé par de la soude, chassé l'excès de diméthylaniline par une ébullition modérée, filtré, lavé et projeté du peroxyde de plomb sur les filtres humectés par de l'acide acétique. La solution *a* n'a pas donné de coloration bleue; la solution *b* a produit une coloration bleue intense due à l'oxydation du tétraméthyldiamidodiphénylméthane résultant de la combinaison de la diméthylaniline avec l'aldehyde formique; la solution *c* a aussi fourni une coloration bleue, mais beaucoup plus faible que la précédente.

---

[1] Ob Wasserstoff hierbei etwas reduzierend wirkt, ist nicht weiter untersucht worden.

[2] Compt. rend. 116, 1389. 1893.

[3] Compt. rend. 116, 1891. 1893.

Cette réaction est d'une extrême sensibilité. La radiation solaire très diffuse et même la radiation d'une flamme de gaz suffisent déjà pour provoquer le dédoublement de l'acide carbonique en présence de la diméthylaniline.»

Um mich von diesem Versuch zu überzeugen, habe ich wie Herr BACH gearbeitet, also mit 3 Flaschen, *a* (verschlossen und im Sonnenlicht), *b* (Kohlensäure im Sonnenlicht) und *c* (Kohlensäure im Dunkeln). Nach zweistündiger Belichtung gab Flasche *a* deutliche Blaufärbung; Flasche *b* zeigte keine Färbung, Flasche *c* deutliche Färbung. Bei diesen den BACH'schen ganz entgegengesetzten Resultaten ist noch zu bemerken, dass zufälligerweise der Inhalt der Flasche *b* nach der Neutralisation etwas länger gekocht wurde als die beiden übrigen, bei welchen die Erhitzung unmittelbar nach Verschwinden des Dimethylanilingeruches abgebrochen wurde. Zum Verständnis dieses Resultates schien es nötig, das angewandte Dimethylanilin selbst auf diese Reaktion zu prüfen: Die Schwefelsäurelösung wurde direkt mit Natron neutralisiert und im übrigen wie oben behandelt. Diese Lösung und ebenso eine andere mit Wasser gekochte Probe gaben sehr schwache Blaufärbung. Das bei diesen Versuchen nicht ganz frische Präparat wurde nun einer sorgfältigen Reinigung unterworfen, indem die umdestillierte Flüssigkeit ausgefroren wurde und nur die scharf abgesaugten Krystalle weiter verwendet wurden. Es zeigte sich dann, dass mit dem so gereinigten Präparat auch bei verschiedenen Versuchsbedingungen *in keinem Fall* eine Blaufärbung erhalten wurde.

Dagegen trat bei allen weniger reinen Fraktionen des Präparates — immer unabhängig von Belichtung und Behandlung mit Kohlensäure — bei geeigneter Dauer des Kochens und Waschens immer eine Blaufärbung auf, und zwar ganz auffallend stark beim Destillationsrückstand des KAHLBAUM'schen Präparates.

Ich glaube hiermit gezeigt zu haben, dass Hr. BACH *für seine Hypothese absolut keine Stütze beigebracht hat, dass also bis jetzt kein Katalysator gefunden ist, welcher, ähnlich dem Chlorophyll in den Pflanzen die Reduktion der Kohlensäure bewirkt bezw. beschleunigt.*

2. Über die umgekehrte Reaktion, die Oxydation des Formaldehyds durch Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser.

hat M. DELÉPINE[1] Versuche angestellt. Derselbe macht folgende Angaben:

1. In neutraler Lösung ist der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur (im Abwesenheit eines Katalysators) ohne Einwirkung auf eine Formaldehydlösung. — 2. Eine 30 % Formollösung konnte 8 mal 8 Stunden auf 100° erhitzt werden, ohne dass eine Oxydation stattfand. — 3. Dagegen wird bei 200° der Sauerstoff der Luft total zur Oxydation des Formaldehyds verbraucht. — 4. Auch in alkalischer Lösung findet in der Kälte keine Oxydation statt. Nach Verlauf eines Monats war die mit dem Formaldehyd in Kontakt befindliche Menge Sauerstoff ganz unverändert geblieben. Dagegen hatte sich in dieser Zeit der Aldehyd in Formiat und Methylalkohol umgewandelt. — 5. Wurde in neutraler Lösung Platinschwamm als Katalysator angewendet, so gehen Formaldehyd und Sauerstoff total in Kohlensäure und Wasser über. Dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit *nicht von der Belichtung ab.* Mit wenigen Gramm Platinschwamm sind im Mittel 40—50 Tage erforderlich zur totalen Umsetzung von 50—100 cc Sauerstoff in Kohlensäure. Es zeigt sich keine Spur von Ameisensäure.

Ich habe unter wechselnder Belichtung eine Reihe ähnlicher Versuche angestellt, wobei Sauerstoff die Formaldehydlösung durchströmte, und kann von den Resultaten Hrn. DELÉPINE's die unter 1 und 2 angegebenen bestätigen. Zum gleichen Ergebnis führten auch Versuche, bei welchen sich dauernd 1,5 Liter Luft in Glaskolben in Berührung mit verschieden konzentrierten Formollösungen befanden und während 40 Stunden dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wurden. Was Punkt 5 betrifft, so sind die Angaben dieses Forschers so kurz, dass es schwer ist, sie zu prüfen; es müssen noch weitere Versuche entscheiden, unter welchen Umständen DELÉPINE's Ergebnisse zutreffen. Jedenfalls liegt hier ein ausserordentlich wichtiger Punkt vor.

Biologische Daten.

1. Festgestellt ist, dass die freie Kohlensäure nur unter der direkten Einwirkung von Lichtstrahlen assimiliert wird. Dass dies in der höheren lebenden Pflanze nur durch die chloro-

[1] Bull. Soc. chim. de Paris 17, 938 [1897].

phyllhaltigen Zellen geschieht, ist zwar nicht sichergestellt[1] aber jedenfalls sehr wahrscheinlich. Nicht entschieden ist, ob die Chlorophyllsubstanzen diese Funktion auch ausserhalb der lebenden Zelle ausüben können.[2]

2. Formaldehyd wirkt schon in recht geringer Menge als Gift; anderseits werden geringe Mengen Formaldehyd, wenn sie von gewissen Pflanzen ertragen werden, auch im Licht nicht verarbeitet.[3] Es kann also der Formaldehyd nur als ein schnell verschwindendes und demgemäss schnell sich bildendes Zwischenprodukt auftreten, das in jedem Augenblick nur in sehr geringer Konzentration vorhanden ist.

3. In gewissem Gegensatz hierzu steht das Resultat, zu welchem G. Polacci[4] nach seinen Versuchen gelangt ist, dass freies Formaldehyd in nachweisbaren Mengen in den Pflanzen vorhanden sei. Nach dem Referat über diese Untersuchung, welche mir im Original nicht zugänglich gewesen ist, hat der Verfasser Blätter, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen waren, mit Wasser verrieben und extrahiert, worauf der Extrakt destilliert wurde. Im ersten Teile des Destillates wies Polacci Formaldehyd mit verschiedenen Reagentien nach; u. a. mit Codëin und Schwefelsäure (wobei geringe Mengen Formaldehyd Violettfärbung hervorrufen) und mit Anilin (weisse Trübung durch Methylenanilin).

Von diesen Reaktionen ist wohl diejenige mit Anilin als die sicherste anzusehen und im vorliegenden Falle, wo es sich um ein Destillat handelt, das alle mögliche Bestandteile und Zersetzungsprodukte enthalten kann, jedenfalls empfindlichen Farbreaktionen vorzuziehen.

Bei entsprechenden Versuchen, die ich mit Kartoffelblättern (in wenig Wasser verrieben) angestellt habe, konnte ich die Resultate Hrn. Polacci's insofern bestätigen, als im ersten Teil des Destillates mit einer gesättigten wässrigen Anilinlösung eine starke, im zweiten Teil eine schwache, im dritten Teil eine eben noch wahrnehmbare Trübung auftrat. Ausser-

[1] Eine photosyntetische Kohlenstoffassimilation ohne Chlorophyll hat Engelmann bei den Purpurbakterien festgestellt.

[2] Siehe R. O. Herzog's (Zeitschr. physiol. chem. 35, 459) Wiederholung der Versuche von Friedel (Compt. rend. 132, 1131) und Macchiati (Rev. gén. bot. 15, 20 [1903]. Auf die eingehende Kritik von Ch. Bernard (Beihefte z. Bot. Centralbl. 16, 36, 1904) sei besonders hingewiesen. Ein einziger Fall postmortaler CO_2-Assimilation ist von H. Molisch beobachtet worden (Bot. Zeitschr. 62, 1, 1904).

[3] Treboux, Flora 92, 93 [1903].

[4] Chem. Centralblatt 1899, I, 881. Bull. chim. Farm. 38, 601 [1899].



dem trat die Trübung im undestillierten Extrakt, allerdings schwach, auf, dagegen nicht mehr im Rückstand.

Was die Deutung dieses Ergebnisses betrifft, so liegt hier meiner Ansicht nach noch kein bindender Beweis für die Anwesenheit von Formol im Destillat vor, da die Trübung zu gering ist, um als Methylenanilin identifiziert werden zu können, und auch von anderen, in dieser Hinsicht unbekannten flüchtigen Bestandteilen hervorgerufen sein kann. Aber auch wenn man durch das Zusammenfallen der vielen von Herrn POLACCI angegebenen Reaktionen die Gegenwart von Formol im *Destillat* als wahrscheinlich ansieht, so ist doch keineswegs bewiesen, dass die entsprechende Menge Formol frei in der Pflanze vorhanden war. Wenn Formol in der Pflanze vorkommt, muss es, wie aus früheren[1] Versuchen und meinen eigenen hervorgeht, mit Eiweiss und anderen Aminokörpern der Pflanze zu Kondensationsprodukten zusammentreten, welche, soviel bis jetzt bekannt ist, von Wasser weitgehend zersetzt werden. Ich habe mich davon beim Methylenasparagin überzeugt; eine ausführlichere Bearbeitung der Frage nach der Dissoziation der Formaldehyd-Eiweissprodukte ist hier in Angriff genommen.

Es ist demnach wenigstens sehr möglich, dass der Formaldehyd bei obigem Versuch erst bei der Destillation aus solchen Kondensationsprodukten freigemacht worden ist.

Ob die ausserordentlich geringe Trübung, welche im Extrakt vor der Destillation wahrgenommen wurde, von einer Spur freien Formols in Gegenwart von Eiweisskörpern bedingt sein kann, muss erst durch weitere Versuche entschieden werden. Erwähnt seien noch entsprechende Versuche, welche mit trockenem Heu angestellt wurden, wo wohl niemand die Gegenwart von freiem Formol annehmen wird; auch in den Destillaten dieser Extrakte wurden schwache Trübungen durch Anilinlösung beobachtet.

Die bis jetzt sichergestellten chemischen und biologischen Daten führen also übereinstimmend zu dem gleichen Resultat bezüglich des Gleichgewichtes im System Formaldehyd, Sauerstoff, Kohlensäure, Wasser: Nur in sehr geringen Konzen-

[1] F. BLUM, Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 127 [1896]. H. SCHIFF, Ann. d. Chem. 310, 25 [1899].

trationen können Formaldehyd und Sauerstoff neben einander beständig sein. Es können demgemäss aus Kohlensäure und Wasser nur relativ sehr kleine Mengen freien Formaldehyds gebildet werden. Immerhin kann sich unter dem Einfluss der Lichtstrahlen das Gleichgewicht

$$\frac{[CO_2][H_2O]}{[HCHO][O_2]} = K.$$

zu Gunsten des Formaldehyds verschieben. (K = Konstante, [ ] = Konzentration.) Wird durch einen gewissen Betrag der strahlenden Energie der Wert K_1 auf den Wert K_2 gebracht, so beträgt die damit verbundene chemische Arbeit A:

$$A = A_1 - A_2 = RT \ln \frac{K_1}{K_2}.$$

Das zweite Problem liegt in der Aufklärung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Hier ist zunächst zu prüfen, ob der *Katalysator Chlorophyll* (durch oder mit Spuren von Eisen und Mangan) unter Absorption von Lichtenergie seine chemische Energie erhöht, indem er seinen Dissoziationszustand, besonders seinen Sauerstoffdruck, ändert. Messungen an Oxydationsketten werden vielleicht hierüber Aufschluss geben können. Des weiteren haben wir aber hier mit Enzymen zu rechnen, welche vielfach die normalen chemische Gleichgewichte herstellen, mit Geschwindigkeiten, welche sich noch gänzlich unserer Voraussage entziehen.

Katalasen.

Unsere Kenntnis von den »Oxydasen« und »Reduktasen« des Pflanzenreiches ist — abgesehen von einigen interessanten Beobachtungen SCHÖNBEINS[1] — sehr jungen Datums. SCHÖNBEIN erkannte die Gegenwart katalytisch oxydierend wirkender Stoffe in den Pflanzenzellen an ihrer Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd und an den in Luft auftretenden Farbenveränderungen.

Die 1894 begonnenen Untersuchungen von BERTRAND[2] über die *Laccase*, über welche früher schon YOSHIDA[3] einen

[1] Siehe SCHAER, Z. f. Biol. 37, 320 [1899].
[2] Compt. rend. 118, 1215; 120, 266, 121, 166, 783; 122, 1132.
[3] Journ. Chem. Soc. 43, 472 [1883].

kurzen Bericht gemacht hatte, haben, besonders in Frankreich, zahlreiche Mitteilungen über neue oxydierende Enzyme veranlasst. Es kann wohl nicht bezweifelt werden, dass diese Enzyme bei den biologischen Synthesen eine ausserordentlich wichtige Rolle spielen. Ihre Fähigkeit, in bestimmten Grenzen auswählend ein kleines Reaktionsgebiet zu beherrschen, macht sie zu Reagenzien und Katalysatoren von sonst nicht bekannter Feinheit, und auch von ihnen gilt die Voraussage E. FISCHER's,[1] dass die synthetische Chemie in Zukunft sie in ausgedehntem Masse benützen wird. Eine kritische Übersicht über die oxydierenden und reduzierenden Enzyme des Pflanzenreiches zu geben, ist bis jetzt kaum möglich. Trotz zahlreicher interessanter Beobachtungen, unter welchen diejenigen von LOEW, BERTRAND, ASO[2] und von TRILLAT[3] besonders zu nennen sind, ist auf diesem Gebiet doch ausserordentlich wenig sichergestellt. Der Isolierung der Enzyme stellen sich dieselben Schwierigkeiten entgegen wie derjenigen der Eiweisskörper; so ist auch noch nicht entschieden, ob sie dieser Klasse zugehören oder nicht. SLOWTZOFF[4] hat in »Laccase», dargestellt aus Kartoffeln und Kohl, im Mittel 12,8 % Stickstoff und 0,53 % Schwefel gefunden, dagegen im geringen Aschengehalt kein Mangan und rechnet dieses Enzym zu den Albuminen. Nach BERTRAND[5] hingegen besteht die Laccase zum grössten Teil aus Kohlehydraten, ist stickstofffrei und liefert eine manganreiche Asche. O. LOEW[6] sieht seine (unlösliche) α-Katalase als einen Nucleoproteid-Komplex mit β-Katalase, seine β-Katalase selbst als eine Albumose an. Man hat sich bei der weiteren Forschung auf die fraktionierte Fällung der Lösungen durch Alkohol bezw. Salze angewiesen gesehen, welche indessen noch bei keinem pflanzlichen Enzym einwandfrei durchgeführt worden sein dürfte.

Was aber auf diesem Gebiet besonders vermisst wird, das ist die Kenntnis der wirklichen Aufgaben, welche diesen Enzymen im den verschiedenen Pflanzen zufällt, der *speziellen Reaktionen*, welche sie auszuführen berufen sind. An Stelle

---

[1] Synthesen in der Purin- und Zuckergruppe. Nobel-Vortrag 1902.
[2] Bull. Coll. Agric. Tokio V, 207. Diese Arbeit war mir leider im Original nicht zugänglich. Ref. Chem. Centralbl. 1902, II, 1418.
[3] Compt. rend. 138. 274. 1904.
[4] Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 227. 1900.
[5] Compt. rend.
[6] Reportes U. S. Dep. of Agric. Washington 1901.

einer Einteilung, welche sich hieraus natürlich darbieten würde, hat man der Klassifikation vielfach Farbreaktionen zu Grunde gelegt, welche in der lebenden Pflanze wenn überhaupt eine, so doch eine untergeordnete Rolle spielen. Es soll deshalb auf diese Klassifikation hier nicht eingegangen werden.

Sicher ist, dass unter den »Oxydasen» im weiteren Sinne die Katalasen eine besondere Klasse bilden. Diese Enzyme sind zuerst von OSCAR LOEW beschrieben worden, welcher erkannt hat, dass für sie die Fähigkeit charakteristisch ist, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen. Die Katalasen sind gegenwärtig wohl die bestgekannten Oxydationsenzyme, sie sind ausserdem, wie ihr Entdecker gefunden hat, ausserordentlich weit verbreitet, und ich habe mich deshalb diesen zuerst zugewendet. O. LOEW hat die Aufgabe besprochen, welche möglicherweise den Katalasen in den Pflanzen zufällt. Er erinnert an die stark giftige Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Bakterien und schreibt:

»Therefore, since the oxidation in the respiration process would take a detrimental turn if hydrogen peroxid accumulated as a by-product, the role of the catalase may possibly be explained. It would destroy every trace of this poisonous substance as quickly as it were formed and would thus afford an important protection. The oxygen set free by this destructive operation could at once be utilized again for the continuance of the respiration process.»

Ich kann mich dieser Auffassung, die gewiss den Vorzug grosser Einfachheit hat, nicht anschliessen, und zwar besonders weil für die Fähigkeit der Pflanzen, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, keine Beweise geliefert sind; diese letztere Annahme stützt sich auf die nicht einwandfreie Hypothese, dass Wasserstoffsuperoxyd und andere Peroxyde notwendige Zwischenprodukte der Oxydation sind.

Die Überlegung, dass grössere Mengen von Oxydasen und Katalasen da zu suchen sind, wo besonders energische Oxydation stattfindet, hat zur Untersuchung des Saftes von Boletus scaber geführt.

Das Material dieses in Mittelschweden häufig vorkommenden Pilzes war im Herbst dieses Jahres ziemlich reichlich vorhanden und wurde in frischem Zustand folgendermassen verarbeitet:

In Portionen von 1/2 bis 2 Kilogramm wurde der Pilz an einem Reibeisen verrieben und in 1—2 Teilen Wasser sogleich gut ausgerührt. Die sich sofort violett färbende Masse wurde nun koliert, wobei ein ziemlich dickflüssiger Saft von neutraler Reaktion erhalten wurde.

Es kam mir zunächst darauf an, die Eigenschaften des unveränderten Saftes kennen zu lernen. Zu diesen Zweck wurden Versuche angestellt über die Geschwindigkeit, mit welcher Wasserstoffsuperoxyd durch den verdünnten Boletussaft zersetzt wird.

Es wurde bei diesen Versuchen die Menge des zu einer gewissen Zeit noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds durch Titration mit 0,01 norm. Kaliumpermanganat gemessen. Diese Methode ist, wie schon BREDIG bei seinen Untersuchungen mit Wasserstoffsuperoxyd gefunden hat, der volumetrischen Bestimmung des entwickelten Sauerstoffs vorzuziehen. Es entsprechen sich dabei 2 Mol $KMnO_4$ und 5 Mol H_2O_2.

In den folgenden Tabellen ist neben der Zeit in Minuten die Anzahl verbrauchter Kubikcentimeter der 0,01 norm. Permanganatlösung angegeben. Die gefundenen Resultate sind, wo sich dies mit Sicherheit ausführen liess, der leichteren Übersicht halber graphisch interpoliert. Die erste Titration nach dem Zusatz des Saftes entspricht der Zeit 0. Die unter K angegebenen Werte sind Reaktionskonstante 1. Ordnung, nach der Formel $K = 0{,}4343\ k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ berechnet, und zwar mit dekadischen Logarithmen.

I.

In Rücksicht auf O. LOEW's unlösliche α-Katalase wurde zunächst untersucht, ob der frisch kolierte Saft durch Filtration durch Filtrierpapier in seiner Wirkung auf H_2O_2 erheblich geschwächt wird. Versuchstemperatur 15°.

a. Es wurden 20 cc des kolierten Saftes auf 200 cc verdünnt. Von dieser Lösung wurden 5 cc in 100 cc einer ungefähr 1/20 norm. Wasserstoffsuperoxydlösung pipettiert.

b. Der gleiche Versuch wurde mit dem vorher durch Filtrierpapier filtrierten Saft angestellt.

c. Kontrollversuch ohne Saft.

a.			*b.*			*c.*	
Min.	cc.	K.	Min.	cc.	K.	Min.	cc.
0	7,5	—	0	7,5	—	0	7,5
3	4,7	0,0677	3	5,5	0,0449	7	7,5
5	3,4	0,0686	5	4,5	0,0445	12	7,5
7	2,6	0,0660	7	3,8	0,0422	30	7,4
12	1,4	—					

Vergleicht man die Versuche *a* und *b* mit *c*, so sieht man, dass eine erhebliche Schwächung des frischen Saftes durch Filtration *nicht* eintritt. Es wäre nach LOEW hieraus zu schliessen, dass nur sehr wenig α-Katalase an der Reaktion des untersuchten Saftes beteiligt ist, bezw. nach POZZI-ESCOT,[1] dass den bei der Filtration zurückbleibenden Teilen wenig Katalase anhaftet.

II.

Die nächsten Versuche galten der *Haltbarkeit* des mit wenig Chloroform versetzten Saftes, und zwar ist die Versuchslösung

a etwa 1/2 Stunde nach Extraktion der Schwämme bereitet.
b nach etwa 6 Stunden.
c » » 26 »

a.			*b.*			*c.*		
Min.	cc.	K.	Min.	cc.	K.	Min.	cc.	K.
0	7,8	—	0	7,8	—	0	7,8	—
2	5,8	0,0644	2	6,0	0,0569	2	6,2	0,0498
4	4,2	0,0672	4	4,5	0,0597	4	4,6	0,0575
8	2,5	0,0618	8	2,7	0,0576	8	2,9	0,0537

Es zeigt sich also dass der in einer verschlossenen Flasche aufbewahrte Saft seine katalytische Wirksamkeit während eines Tages so gut wie unverändert beibehält. Die Haltbarkeit des Saftes hängt in hohem Grad von der Bereitung ab; besonders ist durch feine Verteilung zu bewirken, dass die Extraktion nicht zu lange Zeit in Anspruch nimmt, anderenfalls färbt sich der Saft braun und wird unwirksam. Auf die Einwirkung des Luftsauerstoffs und Wasserstoffsuperoxyds muss später zurückgekommen werden.

[1] Oxydases et reductases, Paris 1902, p. 99.

III.

Versuche zur Feststellung der Reaktionskinetik und der Konzentrationsfunktion haben folgende Ergebnisse geliefert: 1. Erreicht die Konzentration des katalysierenden Enzyms im Verhältnis zur Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds eine gewisse Grösse, so wird das Wasserstoffsuperoxyd genau nach der Reaktionsgleichung $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$ zersetzt. Siehe Versuche *a*—*c*. Bei kleinerer Konzentration des katalysierenden Enzyms wird dieses Reaktionsgesetz scheinbar nicht mehr befolgt, sondern die Reaktionskoefficienten K nehmen mit der Zeit stark zu. Je verdünnter die Wasserstoffsuperoxydlösung ist, in desto verdünnterer Lösung der Katalase bewirkt diese noch die Gültigkeit der obigen Reaktionsgleichung.

Zu den folgenden Versuchen wurden 4 cc Saft mit destillierten Wasser auf 200 cc verdünnt. Von dieser Lösung wurden 3, 4 und 5 cc (Versuch *a*, *b* und *c*) in 100 cc einer ungefähr 1/20 normalen Wasserstoffsuperoxydlösung pipettiert. Bezügl. der Tabellen siehe Seite. Versuchstemperatur 15°.

	a.			*b.*			*c.*	
Min.	cc.	K.	Min.	cc.	K.	Min.	cc.	K.
0	8	—	0	8	—	0	8,2	—
6	6,9	0,0107	8	6,2	0,0138	2	7,5	0,0193
12	5,8	0,0116	10	5,6	0,0154	7	6,0	0,0193
19	5,0	0,0107	13	5,1	0,0150	16	4,0	0,0195
55	2,5	0,0100	19	4,2	0,0147	22	3,1	0,0190
		0,0107			0,0147			0,0193

2. Aus den vorstehenden Werten 0,0107, 0,0147 und 0,0193 ergibt sich, dass auch innerhalb der Grenzen für die Gültigkeit der Reaktionsgleichung 1. Ordnung der Reaktionskoefficient K schneller als die Konzentration der Katalase wächst. Es entspricht dieses Resultat dem von BREDIG und MÜLLER VON BERNECK an kolloidalen Platinflüssigkeiten gefundenen. Auf die Reproduzierbarkeit der obigen Werte wird gleich eingegangen werden.

IV.

LOEW hat gefunden, dass die Wirkung seiner aus Tabak extrahierten Katalasen schon durch verdünnte schwache Säuren stark geschwächt wird. Es war dies bei meinen Versuchen in noch höherem Grade der Fall. Wurden nämlich 4 cc Saft statt mit destilliertem Wasser mit 0,002 norm. Essigsäure auf 200 cc verdünnt, und darauf, wie oben, 5 cc dieser Lösung in 100 cc $^1/_{20}$ norm. Wasserstoffsuperoxydlösung pipettiert, so ergab sich eine Konstante welche nur wenig grösser war als diejenige der reinen Superoxydlösung. Die katalysierende Wirkung des Boletussaftes wird demnach von verdünnten schwachen Säuren noch viel mehr geschwächt als diejenige des Tabaksaftes und der Hämaselösungen (SENTER).

Es ist durch weitere Versuche festzustellen, ob die Verzögerung, welche durch Einleiten von Kohlensäure in den Boletussaft hervorgerufen wird, als reine Säurewirkung anzusehen ist.

Ebenfalls in qualitativer Übereinstimmung mit den mit Alkalien festgestellten Resultaten von LOEW und SENTER wurde gefunden, dass ein Zusatz von $Mg(OH)_2$ die Wirkung der Katalase fast augenblicklich vergrössert. Wird dem im Verhältnis 1 : 200 verdünnten Saft feuchtes $Mg(OH)_2$ zugesetzt und die Lösung 5 Minuten darauf weiter verdünnt, so ergibt sich mit $^1/_{20}$ n. H_2O_2 eine Reaktionskonstante $0{,}4343\ k_1 = 0{,}016$ gegen $0{,}4343\ k_1 = 0{,}007$ des ohne Mg(OH) angestellten Kontrollversuchs.

Nach 2 Tagen zeigte sich, dass die Haltbarkeit des mit $Mg(OH)_2$ versetzten, verdünnten Saftes noch etwas grösser ist, als diejenige der reinen Saftlösung.

Mit $Mg(OH)_2$	Ohne $Mg(OH)_2$
$0{,}4343\ k_1 = 0{,}0150$	$0{,}4343\ k_1 = 0{,}0050$

Schliesslich sei eine vorläufige Berechnung über den absoluten Wert der katalytischen Saftwirkung mitgeteilt.

Die Reproduzierbarkeit eines Saftes von der gleichen Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd ist auffallend. So wurde der Boletus an drei verschiedenen Tagen einer Woche gesammelt und jedesmal wenige Stunden darauf in der oben beschriebenen Weise extrahiert. Die drei verschiedenen Saftprä-

parate ergaben im Verhältnis 1 : 200 verdünnt mit $^{1}/_{20}$ n. H_2O_2 die folgenden Reaktionskonstanten bei 15°:

$$0{,}4343\ k_1 = \begin{matrix} 0{,}067 & \text{I.} \\ 0{,}072 & \text{II.} \\ 0{,}048 & \text{III.} \end{matrix}$$

Es wurden 10 cc des Saftes (I) mit überschüssigem Ammoniumsulfat behandelt, wonach angenommen werden kann, dass die Eiweisssubstanzen einschliesslich der Enzyme vollständig gefällt wurden. Die bei 100° getrocknete Fällung betrug 0,055 g, der Liter Saft enthielt somit 5,5 g trockene Eiweisssubstanzen.[1] Unter der sicher nicht zutreffenden Voraussetzung, dass diese ganze Menge aus aktiven Wasserstoffsuperoxydkatalysatoren (Katalasen) besteht,[2] berechnet sich der Maximalgehalt der Seite 14 untersuchten verdünnten Lösung zu $\frac{5{,}5}{1500} = 0{,}004$ g pro Liter. Zufolge der für die Lösung ermittelten Reaktionskonstanten $0{,}4343\ k_1 = 0{,}0107$ (15°), übt die angegebene Eiweiss-(Enzym)-Menge ungefähr die gleiche katalytische Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd aus, wie kolloidales Platin in der Verdünnung 0,006 g pro Liter. (BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK l. c. p. 291.) Es entsprechen sich also in Bezug auf katalytische Wirksamkeit die Lösungen von

$$0{,}006\ \frac{\text{g}}{\text{Liter}}\ \text{kolloid. Platin.}$$

$$0{,}004\ \frac{\text{g}}{\text{Liter}}\ \text{katalys. Eiweiss.}$$

Letzere Zahl ist ein ausserordentlich hoch geschätzter Maximalwert. Sehr viel wahrscheinlicher ist eine etwa 100 mal kleinere Zahl, also 0,00004 g »Katalase» pro Liter. Was mit Sicherheit aus dieser Überschlagsrechnung hervorgeht, ist, *dass die katalytische Wirksamkeit der Katalase ausserordentlich viel grösser ist als diejenige des kolloidalen Platins.*[3]

[1] 10 cc des eingedunsteten Saftes lieferten 0,14 g bei 100° getrockneten Rückstandes und dieser 0,018 g Asche.

[2] Der verdünnte Saft färbte Guajaclösung stark blau. Über das Vorkommen und die Eigenschaften dieser »Laccase» im Saft soll später berichtet werden. Hervorzuheben ist, dass in der Asche des Saftrückstandes keine Spur Mangan nachgewiesen werden konnte.

[3] Rechnet man mit dem kleinsten Formelgewicht der beiden Katalysatoren und nimmt als Minimalwert für die Boletus-Katalase 1000 an, so ergeben sich als Konzentrationen gleicher Wirksamkeit:

$$0{,}00003\ \frac{\text{g Atome Pt}}{\text{Liter}}\ \text{und}\ 0{,}000004\ \frac{\text{g Mol. Katalase}}{\text{Liter.}}$$

In der Pflanzenzelle dürfte die Katalase mindestens in der fünffachen Menge vorhanden sein, wie in dem von mir extrahierten Saft. Eine Überschlagsrechnung zeigt dann, dass die katalytische Wirksamkeit der Katalasen in der Pflanzenzelle etwa gleich derjenigen von 3 %-igen. koll. Platin ist. Eine solche Lösung, welche Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich zersetzen würde, ist nicht darstellbar.

Es scheint mir dieses Resultat nicht für die oben erwähnte Annahme von LOEW zu sprechen, dass die Katalasen das Gift Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen berufen sind. Es ist kaum glaublich, dass der genannte Pilz eine zu diesem Zweck so auffallend grosse Menge katalysierenden Enzymes bildet.

Die Ergebnisse des letzten Teiles dieser Mitteilung lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Der Pressaft von Boletus scaber zersetzt Wasserstoffsuperoxyd mit grosser Heftigkeit. Da im Rückstand des Pressaftes keinerlei Spuren von Mangan nachgewiesen werden konnten, so ist diese Wirkung einem Enzym zuzuschreiben.

2. Die Wirkung dieses Enzyms ist während mehrerer Tage so gut wie konstant, wird schon durch sehr geringe Mengen schwacher Säuren aufgehoben und durch Basen in sehr geringer Konzentration befördert. Das Enzym schliesst sich damit der β-Katalase O. LOEW's und der Hämase SENTER's an; indessen ist der Säureeinfluss stärker als bei diesen.

3. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch das studierte Enzym, die »Boletus-Katalase», folgt innerhalb gewisser Grenzen streng der Gleichung für Reaktionen 1. Ordnung.

4. Nach einer Überschlagsrechnung ist die spezifische wasserstoffzersetzende Wirkung der Boletus-Katalase mit Sicherheit sehr viel grösser als diejenige des kolloidalen Platins. Der gefundene Zahlenwert ist indessen als ein vorläufiger zu betrachten, dessen nähere Entwicklung ich mir für weitere Versuche vorbehalte.

Tryckt den 15 oktober 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

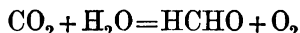
Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge. II.

Kondensationsprodukte des Formaldehyds.

Von HANS und ASTRID EULER.

Mitgeteilt am 12. Oktober 1904 durch O. PETTERSSON.

Ausgehend von der Hypothese von BAEYER,[1] wonach der Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure in den grünen Pflanzenteilen bildet, hat der eine von uns[2] die wichtigsten chemischen Daten zusammengestellt, die über Eintritt und Bedingungen der Reaktion



$$CO_2 + H_2O = HCHO + O_2$$

in den Pflanzen und ausserhalb derselben bekannt sind.

Bei der Nachprüfung der darin erwähnten Experimentaluntersuchungen hat sich gezeigt, dass alle bisherigen Behauptungen über den Eintritt der Reaktion ausserhalb der Pflanzen nicht beweisend und aller Wahrscheinlichkeit nach nicht zutreffend sind.[3] Es ist demnach die Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd ohne Mitwirkung des Chlorophylles und des lebenden Eiweisses noch nicht ausgeführt worden.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 3, 68. 1870.

[2] Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi etc. Bd 1, 1904, und Ber. chem. Ges. 37, 3411. 1904.

[3] In neuester Zeit hat H. MOLISCH (Bot. Zeitung 62, 1, 1904) an Lamium album einen bemerkenswerten Fall postmortaler Assimilation mittels der Methode der Leuchtbakterien beobachtet. Indessen darf bei diesem bis jetzt ganz vereinzelt dastehenden Versuch doch wohl noch die Möglichkeit erwogen werden, dass die Spur Sauerstoff, welche zu der überaus empfindlichen ENGELMANN'schen Reaktion notwendig ist, nicht durch die Assimilation sondern durch andere Vorgänge verursacht wurde.

Es ist ferner festgestellt, dass ohne Chlorophyll sowohl mit als ohne Mitwirkung von Sonnenlicht das System CO_2, H_2O, HCHO, O_2 sich (bei gewöhnlicher Temperatur) so gut wie vollständig in CO_2 und H_2O umwandelt.[1]

Wenn also die gesammte Assimilation durch Vermittlung des Formaldehyds geschieht, so ist dies nur dadurch möglich, dass der in geringer Menge entstehende Aldehyd sofort wieder verbraucht wird, worauf das Gleichgewicht von neuem hergestellt wird.

Die Kenntnis der Kondensationsprodukte, welche in der Pflanze aus dem Formaldehyd entstehen können, ist deshalb für das Verständnis des Assimilationsprocesses von besonderer Wichtigkeit.

Die in Betracht kommenden Kondensationsprodukte sind in erster Linie diejenigen mit Eiweissstoffen bezw. den einfachen Aminoverbindungen.

Formaldehyd und Eiweisskörper.

F. BLUM[2] hat zuerst darauf hingewiesen, dass zwischen Formol und Eiweiss eine chemische Reaktion eintritt, welche sich dadurch zu erkennen gibt, dass die sonst beim Erhitzen der Eiweisslösung eintretende Koagulation verhindert wird. Nach BLUM genügt ein Zusatz von wenigen Tropfen Formol zu dem von Globulinen befreiten Hühnereiweiss zur völligen Verhinderung der Koagulation. Nach unseren eigenen Versuchen mit Hühnereiweiss tritt eine geringe Fällung in der Hitze eben noch ein, wenn das Molekularverhältnis Formol-Eiweiss 1 : 1,5 beträgt. Wenn das gleiche Verhältnis nur 1 : 0,5 ist, koaguliert das Eiweiss nicht mehr. Hierbei wird das Molekulargewicht des Eiweisses zu 6500 angenommen.[3] *Es ist demnach wahrscheinlich, dass eine chemische Verbindung zwischen einem Molekül Eiweiss und einem Molekül Formaldehyd besteht.*

---

[1] M. Delépine, Bull. Soc. chim. de Paris 17, 938.

[2] Zeitschr. physiol. Chem. 22, 127. 1896. Siehe auch die Mitteilung von TRILLAT in Compt. rend. 114, 1278, welcher zuerst die Einwirkung von Formaldehyd auf Eiweiss erwähnt, und die eingehende Studie von ELSNER (Überführung von Gelatine in unlösl. Modifikat., Inaug. Dissertation, Erlangen 1895). Nach Elsner, dem sich auch CLASSEN (Therap. Monatshefte Juni 1896) anschloss, ist die Wirkung des Formaldehyds eine physikalische.

[3] Vergl. W. Vaubel Journal pr. Chem. 60, 55. 1899.

A. BENEDICENTI[1] hat Versuche in der Weise angestellt, dass Eiweiss sich längere Zeit in Formaldehydlösung befand, dessen Gehalt an nicht gebundenem Aldehyd mittels Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge titrimetrisch bestimmt wurde.[2] Berechnet man seine an frischem Hühnereiweiss und an Eieralbumin-MERK erhaltenen Resultaten, so würden etwa 4 Moleküle Formaldehyd auf 1 Molekül Eiweiss kommen. Dass sich aus einer Lösung, welche Formaldehyd im Überschuss enthält, ein solches Tetra- und Polymethylen-Eiweiss bildet, erscheint wohl möglich, wenn man die am Asparagin erhaltenen Resultate berücksichtigt.

Noch viel mehr Methylengruppen enthalten nach L. SCHWARZ[3] die Produkte, welche man mit Alkohol-Äther aus Lösungen von Serumalbumin in Formol ausfällen kann. Es kommen nämlich nach SCHWARZ' Analysen auf 100 *N* nach 2-monatlicher Einwirkung des Formaldehyds auf Serumalbumin 43 Methylengruppen, also auf 1 Molekül Serumalbumin etwa 24 Methylengruppen.

Bereits BLUM hat gefunden, dass die Formaldehyd-Eiweissverbindungen alle Eiweissreaktionen, insbesondere die Biuretreaktion, unverändert zeigt; dabei sind jedoch nach L. SCHWARZ die Furfurolreaktionen ausgenommen. Näheres ist über diese Derivate noch nicht bekannt.[4]

Die nächstliegende Annahme ist, dass bei der Ausfällung der Albumine analoge Reaktionen auftreten, wie bei derFällung einfacherer Aminoverbindungen, besonders Aminen und Aminosäuren. Da bei den letzteren die Vorgänge erheblich leichter klargestellt werden können, so mag hier eine Übersicht über die früheren und unsere eigenen Resultate folgen.

Formaldehyd und Amine.

Aus Formaldehyd und *Methyl- bezw. Äthylamin* werden keine krystallisierenden Körper oder Fällungen, sondern

[1] Arch. f. Physiol. 1897, 219.

[2] In analoger Weise hat BENEDICENTI Versuche mit Blutserum, Casein, Gelatin und Fibrin angestellt. Hier sind auch die Versuche von LEPIERRE (Bull. Soc. chim. 21, 799, 1899) zu erwähnen.

[3] Zeitschr. physiol. Chem. 31, 472. 1900.

[4] Andere Aldehyde verhalten sich gegen Eiweiss verschieden. So hat SCHWARZ (l. c.) gefunden, dass sich Acet- und Propionaldehyd gegen Serumalbumin wie Formaldehyd verhalten. Durch Oenantaldehyd wird die Fällung unvollständig und durch Isobutyl- und Isovaleraldehyd gar nicht verhindert. Bei Gegenwart von Salzen koagulieren jedoch die Acet- und Propionverbindungen.

Flüssigkeiten erhalten, welchen L. HENRY[1] einen definierten Dampfdruck und die Zusammensetzung $CH_2 = NCH_3$ zuschreibt. Nach Molekulargewichtsbestimmungen von A. BROCHET und R. CAMBIER[2] sowie von P. DUDEN und M. SCHARF[3] soll diesen Verbindungen die dreifache Molekulargrösse zukommen. Diese sollen nicht mit den von TRILLAT[4] gefundenen identisch sein.

Von Anilin kondensiert sich 1 Molekül mit 1 Molekül Formaldehyd zur Verbindung[5] $C_6H_5N = CH_2$. Es scheinen sich diese Substanzen in keinen anderen Verhältnissen zu verbinden, auch wenn von sehr verschiedenen relativen Konzentrationen ausgegangen wird.

Da bisher keine Verbindungen zwischen einfachen Aminosäuren und Formaldehyd definiert und beschrieben sind, so haben wir eine solche aus p-Aminobenzoesäure und Formaldehyd dargestellt.

Eine Lösung von p-Aminobenzoesäure wurde mit einer 40 %-igen Lösung von Formaldehyd vermischt und geschüttelt. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Flocken aus, welche mit Wasser gewaschen, scharf abgepresst und im Exsikkator getrocknet wurden. Die Substanz zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 207°. Sie ist unlöslich auch in kochendem Wasser, löslich in kalten Alkalien und Säuren. Der im Exsikkator getrockneten Substanz kommt die Zusammensetzung $C_6H_4NCH_2CO_2H, H_2O$ zu. Sie verliert bei Erhitzen auf 85° $^1/_2$ Mol. Wasser. Ber. 6,04 % H_2O, Gef. 6,15 % H_2O (Gewichtsverlust).

Analyse der bei 85° getrockneten Substanz.

0,1615 g Subst. gaben 0,3562 g CO_2 und 0,0793 g H_2O
0,2100 g » » 14,84 cc N_2 von 17° und 757 mm.

Ber. für $C_6H_5NCH_2CO_2H, {}^1/_2 H_2O$		Gef.
C	60,76	60,15
H	5,06	5,46
N	8,88	8,25

---

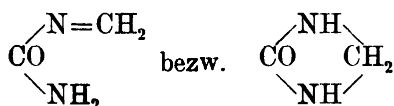
[1] Bull. Acad. Roy. de Belg. (3) 8, 200. Siehe hierzu BRÜHL, Zeitschr. phys. Chem. 22, 381. 1897.
[2] Compt. rend. 120, 449. 1895.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. 28, 936. 1895.
[4] Bull. Soc. chim. (3) 9, 502.
[5] TOLLENS, Ber. 17, 657.

Die Titration der Substanz ergab folgendes Resultat: 0,4177 g Subst. wurden durch 2,39 cc 1 norm. Natronlauge neutralisiert. Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht der einbasischen Säure zu 174, während die Formel $C_6H_5N = CH_2CO_2H, H_2O$ dem Wert 167 entspricht.

Auch hier tritt also das einfache Molekularverhältnis 1 : 1 zwischen Aminosäure und Formaldehyd auf.

Ferner existiert eine grosse Reihe von Kondensationsprodukten mit Amiden, welche verschiedenen Typen angehören.

Mit Harnstoff ist die einfache Verbindung



von Hölzer[1] und Lüdy[2] dargestellt worden.

Ob eine Verbindung zwischen 2 Mol. Harnstoff und 3 Mol. Formaldehyd[3] existiert, mag dahingestellt bleiben.

Unter den Amiden ist besonders das Asparagin physiologisch interessant; Kondensationsprodukte mit Formaldehyd sind auch von H. Schiff[4] eingehend studiert worden.

Auch wir haben uns mit diesen Produkten beschäftigt, sind aber zu etwas anderen Resultaten gelangt, und teilen diese zunächst mit.

Geht man von 40 %-igen Formollösungen aus und sättigt diese mit Asparagin, so scheidet sich nach einiger Zeit aus der filtrierten Lösung ein gelatinierter Kieselsäure nicht unähnlicher Niederschlag aus, so dass die ganze Masse erstarrt. Dieser Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton zerrieben und über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz zersetzt sich unter starkem Aufschäumen bei 203°. Wird das Produkt bei 85° getrocknet, so nimmt es eine gelbbraune Farbe an und behält konstantes Gewicht, wenn die Zusammensetzung der Formel $C_7H_{10}N_2O_4$ entspricht.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3302. Ann.
[2] Wien. Akad. Ber. 118, II b 191, 1889. Siehe auch Thoms, Ber. d. pharm. Ges. 7, 166, Schiff, Ann. d. Chem. 151, 186.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2438. 1896.
[4] Ann. d. Chem. 310, 25. 1899.

Analyse der bei 85° getrockneten Substanz:

0,4525 g Substanz gaben 0,7408 g CO_2 und 0,2206 g H_2O

Ber. für $C_7H_{10}N_2O_4$		Gef.
C	45,11	44,75
H	5,42	5,42

Die im Exsikkator getrocknete Substanz enthält 1/2 Mol. Wasser mehr.

Analysen:

1) 0,1370 g Subst. gaben 0,2160 g CO_2 und 0,0830 g H_2O,
2) 0,1910 g » » 22,82 cc N_2 von 757 mm und 17°,
3) 0,1104 g » verloren bei 85° 0,0096 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{22}N_4O_9$		Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	43,03	43,00	—	—
H	5,69	6,73	—	—
N	14,39	—	14,01	—
H_2O	9,23	—	—	8,70

Der unter I angeführte hohe Wasserstoffgehalt ist offenbar auf einen Analysenfehler zurückzuführen und wird durch die vorige Analyse korrigiert. Ein Vergleich sämtlicher Analysenresultate gibt eindeutig das Atomverhältnis zwischen C, H und N an. Das vorliegende Kondensationsprodukt ist somit durch die Einwirkung von 3 Molekülen Formaldehyd auf 1 Molekül Asparagin entstanden und ist also ein *Trimethylenasparagin.*

Titration mit Methylorange und Lackmus: 0,7193 g des bei 85° getrockneten Produkten verbrauchten 2,52 cc 1 norm. Natronlange. Es wird also 1 g Mol. Base zur Neutralisation von 285 g der Verbindung verbraucht. Diese Zahl liegt sehr nahe dem Wert 279, welche dem 1 1/2-fachen Wert der einfachsten möglichen Molekularformol gleich ist. Da ferner dieses Produkt aus dem exsikkatorgetrockneten Niederschlag durch Verlust von 1/2 Mol. Wasser aus derselben kleinstmöglichen Formel entstanden ist, so scheint hervorzugehen, dass die wirkliche Molekulargrösse der exsikkatortrockenen Substanz wenigstens 6 mal grösser ist, als der Mindestformel entspricht.

Unter anderen Konzentrationsbedingungen, nämlich aus 10 Teilen Asparagin auf 40 Teilen 25—30 %-ige Formaldehydlösung hat SCHIFF[1] ein Dimethylenasparagin erhalten, das schon durch Waschen mit Wasser ebenfalls an der Luft rascher, über Schwefelsäure langsam Formaldehyd abgibt. Sein Dimethylenasparagin hat SCHIFF daher nicht in freiem Zustand sondern nur in Form seines beständigen Kupfersalzes analysieren können. Immerhin scheint die Möglichkeit vorzuliegen, dass Herrn SCHIFFS ursprüngliche Verbindung durch die Auflösung in Kalilauge zur Herstellung des Kupfersalzes zersetzt worden ist. Sie kann also sehr wohl Trimethylenasparagin und also mit unserer oben beschriebenen Verbindung identisch gewesen sein.

Ausserdem hat SCHIFF ein Monomethylenasparagin der Zusammensetzung $C_5H_7N_2O_3$ in der Weise erhalten, dass er Asparagin bei 70° in 4 Teilen Wasser löste und die auf 40°—45° abgekühlte übersättigt gebliebene Lösung mit der äquimolekularen Menge von 40 % Formaldehyd versetzte. So erhielt er eine Lösung, welche erst nach einigen Tagen farblose Schuppen von Monomethylenasparagin über Schwefelsäure absetzte.

Wir haben diese Synthese genau wiederholt und ebenfalls ein Monomethylenasparagin erhalten. Die sich ausscheidenden Krystalle sind schon nach dem Trocknen im Exsikkator wasserfrei, gemäss der Formel $C_5H_8N_2O_3$ und erleiden demnach keinen Gewichtsverlust bei 100°.

Analyse der bei 100° getrockneten, nicht umkrystallisierten, nur gewaschenen Substanz:

1) 0,2444 g Substanz gaben 40,4 cc N_2 von 16,5° und 758 mm Hg,
2) 0,2353 g » » 0,3580 g CO_2 und 0,1306 g H_2O.

	Für $C_5H_8N_2O_3$ Ber.	Gef. I.	Gef. II.
C	41,62	—	41,50
H	5,61	—	6,17
N	19,48	19,44	—

Beim Umkrystallisieren aus reinem Wasser behält diese Substanz, wie aus SCHIFF's Analysen hervorgeht, ihre Zusammensetzung unverändert bei.

[1] Ann. d. Chem. 310, 27. 1900.

Für die Beantwortung der Frage, welche biologische Rolle dem Methylenasparagin und den übrigen Methylenaminen zukommt, ist die Stabilität dieser Verbindungen entscheidend.

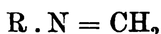
Um Anhaltpunkte über das Gleichgewicht in wässrigen Lösungen von Formaldehyd und verschiedenen Aminokörpern zu gewinnen, wurden Gefrierpunktsbestimmungen an gemischten Lösungen dieser Stoffe angestellt. Dieselben wurden in folgenden Weise angeführt: Je 15 cc der Formaldehydlösungen und der Lösungen des Aminokörpers wurden im BECKMANN'schen Apparat gemischt, worauf die Gefrierpunktserniedrigung △ der Mischung bestimmt wurde. In zwei Parallelversuchen wurden je 15 cc der Formaldehyd- bezw. der Aminlösungen mit 15 cc Wasser vermischt, und es wurden die Gefrierpunktserniedrigungen in diesen Verdünnungen gemessen.[1] Erfolgt keine chemische Reaktion zwischen Formaldehyd und Aminokörper, so ist (unter Voraussetzung, dass das DALTON'sche Gesetz in Lösung gilt) die Summe der beiden letztgenannten Erniedrigungen gleich der Gefrierpunktserniedrigung der Mischung. Von unseren Versuchen teilen wir im folgenden nur die mit den konzentriertesten Lösungen angestellten mit.

		△
Glykokoll:	0,56 norm. Formaldehyd	1,15°
	0,25 » Glykokoll	0,465°
	Summa	1,515°
	0,56 n. Formald. + 0,25 n. Glykokoll	1,53°
Harnstoff:	0,56 norm. Formaldehyd	1,05°
	0,25 » Harnstoff	0,475°
	Summa	1,525°
	0,56 n. Formald. + 0,25 n. Harnstoff	1,550°
Asparagin:	0,56 norm. Formaldehyd	1,05°
	0,10 » Asparagin	0,19°
	Summa	1,24°
	0,56 n. Formald. + 0,10 n. Asparagin	1,24°

---

[1] Dadurch werden Fehler in der absoluten Konzentrationsbestimmung eliminiert.

Aus den obigen Resultaten ist ersichtlich, *dass in den untersuchten Verdünnungen* (0,5—0,1 norm.) *sich keine Kondensationsprodukte zwischen Formaldehyd und den angeführten Aminoverbindungen bilden.* Die entsprechenden Methylenverbindungen zerfallen also auch bei diesen Verdünnungen wieder in ihre Komponenten. Analoge Resultate wurden mit Alanin und Tyrosin erhalten. *Das bei der CO_2-Assimilation der grünen Pflanzen eventuell primär gebildete Formaldehyd wird also durch Aminoverbindungen der untersuchten Art in den Pflanzen nicht gebunden.* Da andererseits freies Formaldehyd in den Planzen höchstens in Spuren vorkommt, so ist — *sofern Formaldehyd überhaupt das primäre Zwischenprodukt der Assimilation bildet* — anzunehmen, dass es sofort von den *Proteinsubstanzen* der Pflanze gebunden wird. Ob die Formaldehyd-Eiweisskomplexe als Methylenverbindungen mit der Gruppe



$$R . N = CH_2$$

aufzufassen sind, muss erst durch weitere Versuche entschieden werden.

Stockholms Högskola.

Tryckt den 11 november 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Zur Kenntnis der Katalasen.

Von

HANS EULER.

Mitgeteilt am 9. November 1904 durch S. ARRHENIUS.

Unter den *oxydierenden Enzymen* des Tier- und Pflanzenreiches weisen sowohl diejenigen, welche direkt alkoholische Guajaklösung bläuen (Oxygenasen[1]), als auch diejenigen, welche dies nur in Gegenwart von H_2O_2 tun (Peroxydasen), hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihrer Wirkungsweise je nach ihrer Herkunft bedeutende Verschiedenheiten auf.

Der Schluss, dass es unter den oxydierenden Enzymen eine entsprechend grosse Anzahl verschiedener Individuen gibt, ist wohl der nächstliegende, obwohl nicht ausgeschlossen ist, dass bei diesen überhaupt nicht oder nur mangelhaft isolierten Enzymen die übrigen Komponenten ihrer Lösungen vielfach ihre ungleichen Wirkungen verursachen.

Die Frage, ob die *wasserstoffsuperoxydzersetzenden* Enzyme, die »Katalasen», verschiedener Herkunft identisch sind, ist für die Beurteilung der Funktion dieser weit verbreiteten Enzyme von Bedeutung.

Die folgende Mitteilung soll zur Beantwortung dieser Frage beitragen.

Dass Blutfibrin kräftig zersetzend auf H_2O_2 wirkt, ist seit THÉNARD bekannt, und später fand SCHÖNBEIN, dass auch defibriniertes Blut die gleiche Eigenschaft besitzt. BERGEN-

[1] Nach der Nomenklatur von BACH und CHODAT, Biochem. Centralbl. I D. 11/12 1903.

GRÜN[1] stellte fest, dass das Blut verschiedener Tiere in dieser Hinsicht ungleichen Wirkungsgrad besitzt. SCHÖNBEINS Auffassung, dass die Fähigkeit, H_2O_2 zu zersetzen, *allen* Enzymen neben ihren spezifischen Wirkungen eigen sei, wurde durch Versuche von J. JAKOBSON[2] erschüttert, welcher fand, dass auf dreierlei Weise die H_2O_2-spaltende Kraft verschiedener Enzyme zerstört werden kann, ohne dass zugleich die spezifische Wirkung geschädigt wird, nämlich durch Erhitzen der gelösten u. trockenen Enzyme auf bestimmte Temperaturen, durch Erschöpfung ihrer H_2O_2-spaltenden Kraft und durch Aussalzen mit Na_2SO_4.

O. LOEW[3] hat — zunächst auf Grund eigener Versuche mit Auszügen aus Tabaksblättern — 1901 den für das weitere Studium der Enzymwirkungen wichtigen Schluss gezogen, dass die Fähigkeit pflanzlicher und tierischer Extrakte, H_2O_2 zu zersetzen, auf der Anwesenheit eines besonderen Enzyms — der Katalase — beruht. Die Fähigkeit H_2O_2 zu zersetzen ist von O. LOEW selbst u. a.[4] in einer grossen Zahl pflanzlicher Organe nachgewiesen worden. Extrakte tierischer Organe haben JAKOBSON (l. c.) SENTER,[5] KASTLE und LOEVENHART,[6] KOBERT,[7]. LIEBERMANN[8] u. a. untersucht. Von allen diesen Forschern ist nach LOEW die Katalase als selbständiges Enzym acceptiert worden. Nur E. BUCHNER hält es für »vorläufig noch fraglich, ob man zu dieser Auffassung genötigt ist». »Die Spaltung von Hydroperoxyd ist ferner, chemisch betrachtet, ein so einfacher Vorgang im Verhältnis zu den übrigen Enzymwirkungen, dass wir uns denselben kaum als Hauptfunktion eines besonderen Enzymes denken können.»

[1] Inaug. Diss.: Über die Wechselwirkung zwischen H_2O_2 und verschiedenen Protoplasmaformen. Dorpat 1888.
Über die katalytische Wirkung des Blutes vergl. ferner: SCHMIDT, Pflügers Archiv, 6, 413, 1872. GOLDSTEIN, VIRCHOW's Ann. 133, 295. RAUDNITZ, Zeitschr. f. Biologie 42, 92. W. SPITZER, Pflügers Archiv 67, 615, (1897). COTTON, Bull. Soc. Chim. 25, 255, (1901) und VILLE u. MOITESSIER (Bull. Soc. Chim. 27, 1003, (1902).

[2] Zeitschr. physiol. Chem. 16, 340, 1891.

[3] Catalase, Rep. U. S. Department of Agriculture, Washington 1901.

[4] BACH u. CHODAT, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1756 (1903). LIEBERMANN, Pflügers Archiv 104, 176, 1904. ISSAJEW, Zeitschr. physiol. Chem. 42, 102, (1904).

[5] Zeitschr. physikal. Chem. 44, 257 (1903).

[6] Amer. Chem. Journal. 29, 563 (1903).

[7] Pflügers Archiv, 99, 116 (1903).

[8] Pflügers Archiv 104, 203 (1904).

Die wirksamsten Extrakte werden meiner Erfahrung nach aus der Niere von Kälbern gewonnen; fast ebenso wirksam sind die von KASTLE und LOEVENHART untersuchten Leberextrakte. Im allgemeinen kann gesagt werden, dass die aus tierischen Säften und Geweben gewonnenen »Katalaselösungen» erheblich wirksamer sind, als diejenigen aus Pflanzen, von welchen die Pilze die besten Katalaseauszüge liefern. Zum Vergleich von Katalasen verschiedenen Ursprungs konnten zum Teil die Angaben der oben erwähnten Autoren benutzt werden. Ich habe das vorhandene Versuchsmaterial ergänzt durch Untersuchung der Extrakte einiger Samen: Solanum, Cucurbita melanosperma und Papaver somniferum. Diese Extrakte waren nicht frei von Oxydasen und anderen Enzymen. Dagegen wurde versucht, aus Blut und aus frischem Schweinefett reine Katalaselösungen darzustellen und hieraus die reinen Blut- und Fettkatalasen zu gewinnen. Ob nun die Reindarstellung schon wirklich gelungen ist, lässt sich bei den bekannten ausserordentlichen Schwierigkeiten, die bei diesen Arbeiten auftreten, noch nicht behaupten. Indessen lassen sich jetzt schon gewisse Schlüsse mit Sicherheit aus meinen Resultaten ziehen, und ich teile deshalb dieselben als vorläufige mit.

1. Die Darstellung der Blutkatalase geschah im wesentlichen nach demselben Verfahren, welches G. SENTER angewendet hatte. Defibriniertes Blut wurde, etwa mit dem zehnfachen Volumen kohlensauren Wassers gemischt, 10 Stunden stehen gelassen und die Flüssigkeit von den festen Bestandteilen abfiltriert. Von diesem Filtrat wurden 2 Volumen mit 3 Volumen 95 % Alkohol gemischt, und die Lösung vom Niederschlag befreit.

Der Niederslag wird hierauf wieder mit Wasser digeriert, und hierauf teils mit der 3-fachen Menge Alkohol direkt gefällt, teils (wenn es auf die Isolierung des Enzymes ankam) zuerst filtriert und dann gefällt. Der hellbraune Niederschlag wird nun vollständig im Exsikkator getrocknet, hierauf zerrieben und mit Wasser extrahiert. Die jetzt filtrierte klare und fast farblose Flüssigkeit, welche heftig auf H_2O_2 einwirkt, wurde teils verdünnt und zu den folgenden Versuchen verwendet, teils durch Destillation unter vermindertem Druck eingeengt und wieder mit Alkohol gefällt und zwar mit 2 und 3 Volumen 95 % Alkohol, teils wurde die Lösung direkt

eingedampft und der Rückstand bei 100° getrocknet. Auch wurden Versuche angestellt, die Katalaselösungen durch Ausfrieren zu konzentrieren.

Dass die Geschwindigkeit, mit welcher H_2O_2 in geringen Konzentrationen durch Blutkatalase zersetzt wird, sich durch eine Reaktionskonstante 1. Ordnung ausdrücken lässt, hat bereits SENTER festgestellt. Diese mit dekadischen Logarithmen ausgerechneten Konstanten seien im folgenden mit 0,4343 k_1 bezeichnet. Bei allen Versuchen war die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds in der Mischung etwa $^1/_{200}$ normal. Mit »Inkubationszeit» ist diejenige Zeit bezeichnet, während welcher die Säure bezw. Base in Berührung mit der Katalase war, bevor Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wurde. Die Versuche, welche über den Einfluss der Säuren und Basen angestellt wurden, bestätigen im wesentlichen die Resultate von G. SENTER. Dieselben seien deshalb nur im Auszug mitgeteilt. Die Versuche sind bei 0° ausgeführt.

$^1/_{10000}$ n HCl	$^1/_{10000}$ n HCl	$^1/_{10000}$ n HCl
Inkubationszeit: 10 Min.	Inkubationszeit: 50 Min.	Inkubationszeit: 100 Min.
$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0010$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0010$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0009$

$^1/_{20000}$ n HCl Inkubationszeit: 20 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}009$	Ohne Zusatz; $0{\cdot}4363\ k_1 = 0{\cdot}020$
$^1/_{10000}$ n BA(OH)$_2$ Inkubationszeit: 30 Min. $0{\cdot}4243\ k_1 = 0{\cdot}017$	Ohne Zuzatz: $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}019$

Auf das Gleichgewicht zwischen Säuren, Basen und Enzym soll an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Die hier angegebenen Werte sind hauptsächlich zum Vergleich mit den entsprechenden an Fettkatalase ermittelt worden.

Von den verschiedenen untersuchten Fettarten wurde zur Reindarstellung der Fettkatalase Schweinefett gewählt, das stets frisch in grossen Mengen zugänglich war. Das Alter des Fettes, d. h. die Zeit zwischen dem Schlachten des Tieres und der Verarbeitung des Fettes, ist nämlich von grossem Einfluss auf die Menge aktiver Katalase, welche extrahiert werden kann. Etwa 1—2 Tage alte Fette liefern noch sehr wirksame Enzymlösungen, später nimmt die Wirksamkeit rasch sehr erheblich ab.

Geschabtes Schweinefett wurde mit dem gleichen Gewicht Wasser und dem vierfachen Gewicht Seesand in kleineren Portionen in einer Reibschaale verrieben. Dann wurde das Gemisch drei Stunden bei 30° sich selbst überlassen. Das Gemisch kühlte sich während weiterer 5 Stunden auf Zimmertemperatur (15°) ab, worauf der Extrakt abgegossen (nicht gepresst) wurde. Das Filtrat wurde nun auf 0° abgekühlt und wieder filtriert. Nun wurde der Extrakt mit 3, 4 und 5 Volumen Alkohol und 1 Volumen Äther versetzt. Der Niederschlag wurde nach 1/2—1 Stunde von der Flüssigkeit getrennt, abgepresst und sofort mit Wasser digeriert, wodurch der grösste Teil wieder in Lösung ging. Es wurde wieder mit Alkohol gefällt, und der nun erzeugte Niederschlag getrocknet. Der hieraus mit Wasser erhaltene Extrakt wurde untersucht. Die bei zwei Versuchsserien zum Zweck der Analyse erzeugte dritte Fällung war so gering, dass sie nur zu qualitativen Eiweissproben hinreichte. Dieselben stimmten indessen vollständig mit den an der zweiten Fällung erhaltenen Resultaten überein.

In dem so erhaltenen Fettkatalasepräparat und an dem oben besprochenen Blutkatalasepräparat (letzte Ausfällung) wurden folgende Reaktionen angestellt, welche zu denselben Resultaten führten:

Biuretreaktion: Schwache Violettfärbung;
Xanthoproteïnreaktion: Deutlich;
Millon'sche Reaktion: Zweifelhaft;
Schwefelbleireaktion: Deutlich;
Molisch' Reaktion: Schwach.

In der Enzymlösung konnte durch Salpetersäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure Fällung hervorgerufen werden. Auch in einer sehr verdünnten Enzymlösung kann durch Sättigen mit Ammonsulfat und Ansäuern mit Schwefelsäure Fällung erzeugt werden.

Die Enzympräparate erwiesen sich als phosphorfrei.

An der zweiten Fällung der »Fettkatalase» wurde eine quantitative Schwefelbestimmung ausgeführt. Es ergab sich: S: 1·2 %.

Die mit den üblichen Vorsichtsmassregeln ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab für die beiden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparate (berechnet auf aschefreie Substanz):

Blutpräparat:	Fettpräparat:
N 14·1 %.	14·6 % Zweite Fällung.
	14·3 » Dritte »

Es kann nun gefragt werden, ob die analysierten Präparate nicht inaktive Eiweisskörper waren, denen nur eine relativ geringe Menge Enzym beigemengt war. Diese Möglichkeit lässt sich nicht bestimmt in Abrede stellen. Indessen ist auf den übereinstimmenden Stickstoffgehalt in der zweiten und dritten Fällung hinzuweisen, sowie auf die Konzentrationen der untersuchten Lösungen. Diejenige Lösung der »Fettkatalase», welche an katalytischer Wirksamkeit einer kolloidalen Platinalösung von 0·006 g pro Liter gleichkommt, enthielt

$$0{\cdot}0015 \frac{\text{g}}{\text{Liter}} \text{ Trockensubstanz,}$$

welche bis auf etwa 1 % aus der eingeengter Lösung durch Alkohol und Äther ausgefällt werden konnten. Nimmt man für die eiweissartige Enzymsubstanz das gering geschätzte Molekulargewicht 1000, so wurde sich eine Molekularkonzentration von

$$0{\cdot}0000015 \frac{\text{g Mol}}{\text{Liter}}$$

ergeben.

Eine Konzentration von der gleichen Grössenordnung wurde für das katalysierende Enzym des Blutes gefunden, nämlich rund

$$0{\cdot}001 \frac{\text{g}}{\text{Liter}} \text{ Trockensubstanz entsprechend etwa } 0{\cdot}000001 \frac{\text{g Mol}}{\text{Liter}}.$$

Diese Übereinstimmung scheint mir bemerkenswert.

Ausserdem sind die gefundenen Konzentrationen, selbst in Anbetracht dass kräftige Katalysatoren vorliegen, als klein zu bezeichnen, und es kann bezweifelt werden, ob das katalysierende Enzym nur einen geringen Bruchteil von dieser Menge beträgt. Weitere Versuche, Konzentrationsbestimmungen an anderen Enzymen auszuführen, müssen hierüber entscheiden.

Bis dahin soll auch die Diskussion der chemischen Natur der untersuchten Enzyme verschoben werden. LOEW sieht

bekanntlich seine lösliche Katalase als *Albumose* an. Dagegen glaubt SLOWTZOFF[1] eine Oxydase isoliert zu haben, welche Eigenschaften und Zusammensetzung eines *Albumins* besass.

Erhebliche Unterschiede zeigten sich im Verhalten der aus Fett erhaltenen Enzymlösungen gegenüber den aus Blut erhaltenen. Die folgenden Versuche sind bei 10° ausgeführt.

I.

$^1/_{10000}$ n HCl Inkubationszeit: 10 Min.	$^1/_{10000}$ n HCl Inkubationszeit: 50 Min.	$^1/_{10000}$ n HCl Inkubationszeit 100 Min.
$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}058$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}060$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}060$

Ohne Zusatz: $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}063$

II.

$^1/_{2000}$ n HCl Inkubationszeit: 20 Min.	$^1/_{2000}$ n HCl Inkubationszeit: 75 Min.	$^1/_{200}$ n HCl Inkubationszeit 10 Min.
$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}053$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}051$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}050$
$^1/_{200}$ n HCl Inkubationszeit: 45 Min.	$^1/_{500}$ n $Ba(OH)_2$ Inkubationszeit: 15 Min.	$^1/_{500}$ n $Ba(OH)_2$ Inkubationszeit 40 Min.
$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0017$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}040$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}040$

Ohne Zusatz: $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}060$

III.

$^1/_{10000}$ n HCl Inkubationszeit: 30 Min.	$^1/_{10000}$ n HCl Inkubationszeit: 60 Min.	$^1/_{2000}$ n HCl Inkubationszeit: 40 Min.
$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0065$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0065$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0018$

Ohne Zusatz: $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0090$

Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor:

1. Die Inkubationszeiten haben so gut wie keinen Einfluss auf die Wirksamkeit des Enzyms.

Der Einfluss von Säuren und Basen auf die wasserstoffsuperoxydzersetzende Wirkung des Enzyms hängt auch von der Konzentration des letzteren ab.

Diese Konzentrationsfunktion ist noch näher zu untersuchen. Der Zusatz von Säuren und Basen bewirkt wahr-

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 31, 227, 1900.

scheinlich eine reversible Neutralisation des als amphoteren Elektrolyten fungierenden Enzyms.

3. Die »Fettkatalase» ist erheblich unempfindlicher gegen Säuren und Basen als die Blutkatalase.

Dieser Umstand spricht gegen die Identität dieser beiden Katalasen. Noch grösser sind die Uunterschiede zwischen den tierischen und den pflanzlichen Katalasen; vielleicht bildet die Hefekatalase ein geeignetes Material zur Reindarstellung einer Pflanzenkatalase.

Stockholms Högskola.

Tryckt den 8 december 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.



Enzymologische Notizen.

Von

HANS und ASTRID EULER.

Mitgeteilt am 9. November 1904 durch P. T. CLEVE.

Aus Boletus scaber kann unter geeigneten Versuchsbedingungen ein Presssaft gewonnen werden, dessen katalytische Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd die der stärksten darstellbaren Lösungen von kolloidalem Platin um das hundertfache übertrifft.[1]

Die in diesem Saft enthaltene Katalase ist nicht isoliert worden, sondern die Eigenschaften dieses Enzyms wurden direkt im verdünnten Presssaft studiert. Zur Beurteilung der Funktion der Katalasen und Oxydasen im lebenden Pilz ist die Kenntnis der übrigen Bestandteile und Eigenschaften des Boletussaftes notwendig.

Die für diesen Zweck in Betracht kommenden Tatsachen lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

1. Neben der katalytischen Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd, welche der eine von uns näher studiert hat, erzeugt der Presssaft starke und fast augenblickliche Blaufärbung einer alkoholischen Guajaklösung.

Die Oxygenase, welche diese Färbung hervorruft, ist bei Luftabschluss in Lösung offenbar erheblich beständiger als die Boletuskatalase; wenn nach mehreren Tagen die Katalasereaktion des unverdünnten Saftes bereits vollständig verschwunden ist, erzeugt Guajaklösung immer noch deutliche Blaufärbung.

Ausserdem ist zweifellos *Diastase* in der Lösung vorhanden. Während nämlich der frische Saft FEHLING'sche Lösung nicht reduziert, findet man nach 1-stündiger Einwirkung

[1] *H. Euler*, Svenska Vet.-Akad. Arkiv f. kemi. Bd 1, p. 329, 1904.

von Presssaft auf selbst nicht reduzierende Stärkelösung deutliche Reduktion.

Versuche, die im Presssaft vorhandenen Enzyme durch Alkoholzusatz zu isolieren, führten zu keinen befriedigenden Resultaten, da die ersten Fällungen im Vergleich mit dem Presssaft sehr schwach wirksam sind.

Abgesehen von Enzymen und mit Ammoniumsulfat fällbaren Eiweisskörpern ist der Saft reich an anderen Bestandteilen. Es wurde in 1 Liter Presssaft 14,1 g. bei 100° getrockneter Rückstand gefunden, welcher bei der Verbrennung 1,8 g. Asche hinterliess; dagegen können durch Sättigen mit Ammoniumsulfat aus demselben Saft nur 5,6 g. Trockensubstanz ausgefällt werden. Die Differenz, 8,5 g. pro Liter, besteht zum grössten Teil (etwa der Hälfte) aus Mannit und zu etwa 1/4 aus Trehalose, welch letztere in wohl ausgebildeten Krystallen isoliert werden konnte. Beim Eindunsten des Saftes scheidet sich eine schwarze, humusartige, amorphe Substanz ab; aus dem noch dunkelgefärbten Filtrat fällt Methylalkohol bis zur Entfärbung einen harzähnlichen in Wasser leicht löslichen Stoff. Diese beiden Substanzen stellen noch unbekannte Oxydationsprodukte dar. In der syrupösen Mutterlauge der Trehalose wurden ferner geringe Mengen eines reduzierenden Zuckers nachgewiesen, welche vielleicht während der Behandlung des Saftes durch Spaltung der Trehalose entstanden sind. Was schliesslich die oben erwähnte Asche betrifft, so besteht dieselbe hauptsächlich aus Kaliumkarbonat, welches aus den Salzen verschiedener nicht näher identifizierter organischer Säuren entstanden ist, unter welchen die Fumarsäure besonders zu erwähnen sein dürfte.

Frühere Analysen des Presssaftes sind uns nicht bekannt. Hingegen sind ganze Pilze dieser und verwandter Species sowohl in frischem wie in getrocknetem Zustand mehrfach untersucht worden. Es sind hier besonders die Arbeiten von MARGEWICZ[1] und MÜNTZ[2] zu erwähnen. MARGEWICZ hat an Boletus scaber folgende Resultate[3] erhalten:

[1] Just. Jahresberichte 1885. 85.

[2] C. r. t. 79, 1182 (1874). Siehe ZOPF, Pilze, in SCHENK, Handbuch der Botanik. Bd 4, 1890.

[3] Es ist einleuchtend, dass die Zahlen mit kritikloser Genauigkeit ausgerechnet sind, da diese natürlich zufolge individueller Schwankungen sowie unvermeidlicher Analysenfehler illusorisch wird.

	Im frischen Pilze.		In der Trockensubstanz.						
	Trocken-substanz.	Wasser.	Eiweisse.	Fette.	Mannit.	Zucker.	Asche.	Zellstoff.	Extraktivstoffe. Verlust.
Stiel	11·31	88·69	29·87	3·51	9·85	2·46	7·20	42·35	4·76
Hut	15·97	84·03	44·99	5·90	12·75	3·28	9·14	20·56	3·38

Nach den Untersuchungen von Müntz enthalten Pilze in jungem Zustand mehr Trehalose, in älterem Zustand mehr Mannit. Nach dem gleichen Verfasser hat es den Anschein, als ob Mannit aus Trehalose im Pilze gebildet wird, wenn auch nicht immer nur aus diesem Zucker. Auch beim Penicillium glaucum dienen Kohlenhydrate zur Mannitbildung. In beiden Fällen ist zweifellos der Mannit ein Produkt der intramolekularen Atmung, etwa entsprechend dem Alkohol, welcher Gährungspilze mittels Zymase aus Traubenzucker erzeugen.

Indessen darf hieraus noch nicht geschlossen werden, dass die Katalase mit der intramolekularen Atmung in Zusammenhang steht. Wahrscheinlicher ist, dass die Oxygenasen in der Mannitbildung bezw. an der intramolekularen Atmung beteiligt sind. Unter den Tatsachen, welche hierfür sprechen, scheint uns diejenige besonders bemerkenswert, dass beim Nachreifen von sauren Früchten, in welchen Katalase praktisch sehr wenig wirksam sein kann und auch tatsächlich unwirksam ist, intramolekulare Atmung insofern vorkommt, als unter Kohlensäureentwicklung Alkohole entstehen und einen Teil der Pflanzensäuren esterifizieren. Diese Organe enthalten Oxygenasen, z. B. unreife Äpfel, wie dies schon O. Loew gefunden hat, und von uns wiederholt konstatiert wurde.

In Übereinstimmung hiermit stehen auch Bertrands Ansichten und neuere Versuche mit zellfreien Presssäften vegetabilischen und animalischen Ursprungs, bei welchen Oxydation der Glykose beobachtet wurde. Nach Martin Hahn,[1] welcher mit einem zellfreien Presssaft von Arum maculatum gearbeitet hat, sind die Oxydasen fähig, die im Pflanzenextrakt befindliche Glykose zu oxydieren; über das Vorkommen von Katalase in

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3555, 1900.

Arumpresssaft ist nicht erwähnt. In wässrigen *katalasefreien* Oxygenaselösungen aus Blutplasmafibrin fand vor kurzem N. SIEBER[1] die Fähigkeit vor, Glykose zu Kohlensäure zu oxydieren[2] nachdem es STOKLASA und CZERNY[3] gelungen war, sowohl aus der pflanzlichen wie aus der Tierzelle ein der BUCHNER'schen Zymase entsprechendes oxydierendes Enzym zu gewinnen, welche die anaërobe Atmung hervorrufen.

Was die Boletuskatalase betrifft, so dürfte dieselbe mit dem nicht unbeträchtlichen Fettgehalt der Pilze in Zusammenhang stehen.[4] Insbesondere das reichliche Vorkommen der Katalase in fetthaltigen Samen, das der eine von uns neuerdings konstatiert hat, als auch besonders in fetthaltigen tierischen Organen wie Leber, Niere und den Fettgeweben legt die Frage nahe, ob nicht die wasserstoffsuperoxydzersetzenden Enzyme bei der Fettbildung eine wichtige Rolle spielen.

II.

Während in der keimenden Gerste ein typischer Fall normaler Atmung vorliegt, welcher nach obigen Gesichtspunkten noch nicht abschliessend untersucht ist,[5] haben wir im Darrmalz ein Material, in welchem keine Oxygenase sondern neben Katalase nur Peroxydase vorhanden ist — abgesehen von Diastase, proteolytischen, eiweisskoagulierenden und anderen Enzymen.

Von den Versuchen, welche wir mit Darrmalz angestellt haben, seien diejenigen erwähnt, welche die Trennung von Katalase und Diastase durch fraktionierte Alkoholfällung betreffen.

---

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 39, 484, 1903.

[2] Negative Resultate hat T. PORODKO (Beih. z. Bot. Centralblatt, 16, 1. 1904) erhalten, welcher aus einem allerdings sehr kleinen Versuchsmaterial (Kartoffelextrakt) den Schluss zieht, dass die Oxydasen kaum am Atmungsakte teilnehmen.

[3] Ber. d. d. chem. Ges. 36, 622, 1903.

[4] Den Presssaft von Boletus haben wir selbst auf Fettgehalt nicht geprüft. Der Pilz selbst enthält, wie aus MARGEWICZ' Analyse hervorgeht, etwa 5 % Fett. Im allgemeinen ist Fett ein, wie es scheint, wesentlicher Bestandteil sowohl der höheren als der niederen Pilze.

[5] Vergl. R KOLKWITZ, Ber. d. d. bot. Ges. 19, 285, 1901.

Bei 90° getrocknetes Darrmalz wurde mit dem gleichen Gewicht Wasser von 50° eine Stunde lang digeriert und hierauf koliert.

Aus 150 cc Saft sind mit 95 %-igem Alkohol im Ganzen 2,5 g. lufttrockene Substanz fällbar. In der folgenden Tabelle ist das Gewicht der Fällung in Prozenten des Gesamtgewichtes bei verschiedenem Alkoholzusatz angegeben.

Volum Alkohol auf 1 Volum Saft.	Prozent der Gesamtfällung.
1/2	10
3	52
7	97
15	100

In diesen Fraktionen wurde das Verzuckerungsvermögen pro Gewichtseinheit mit Stärkekleister geprüft. Die Resultate gehen aus folgender Tabelle hervor. Die Ziffern beziehen sich auf diejenigen Fällungen, welche durch den letzten Alkoholzusatz entstanden sind; so bezieht sich z. B. die zweite Zeile auf die Fällung, welche im Filtrat der vorhergehenden Fällung durch weiteren Zusatz von 2,5 Volumen Alkohol hervorgebracht wurde.

Volume Alkohol.	Totalgewicht Maltose in einer Stunde. g	Totalgewicht Maltose in einer Stunde pro g. Fällung. g	Katalase-Reaktion mit H_2O_2.
0·5	0·52	2·1	Deutlich.
3	1·1	1·1	Unbedeutend.
7	1·25	1·1	Fehlend.
15	0·19	—	Fehlend.

Es zeigt sich, dass Diastase sehr viel Alkohol zur vollständigen Fällung erfordert. Jedenfalls wird Katalase sehr viel früher vollständig aus der Lösung entfernt. Selbst nach Zusatz von 7 Volumen Alkohol hält sich Diastase noch in der Lösung.

Tryckt den 10 december 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

